



POLITECHNIKA POZNAŃSKA  
WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ  
Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej  
Zakład Chemii Fizycznej



## ROZPRAWA DOKTORSKA

*Wpływ czynnika modyfikującego na właściwości fizykochemiczne membran  
chitozanowych*

Przedłożona Radzie wydziału Technologii Chemicznej w celu  
uzyskania stopnia doktora nauk chemicznych

mgr inż. Krzysztof Karol Nowacki

Promotor rozprawy:  
dr hab. Maciej Galiński, prof. PP

Poznań 2022

Badania zrealizowane w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki:  
*Nowa generacja materiałów biopolimerowych  
o specyficznych właściwościach elektrochemicznych.*  
(2015/17B/ST8/00365)

*Promotorowi niniejszej pracy,  
**Panu dr hab. Maciejowi Galińskiemu, prof. PP**  
składam serdeczne podziękowania za wszechstronną pomoc, poświęcony czas  
oraz cenne wskazówki merytoryczne.*

*Śp.  
**Pani dr hab. inż. Izabeli Stępiak**  
dziękuję za inspirację do niniejszych badań, przekazaną wiedzę  
oraz okazane zaufanie podczas realizacji planów naukowych.*

***Wszystkim aktualnym oraz byłym pracownikom i doktorantom  
Zakładu Chemii Fizycznej PP**  
serdecznie dziękuję za życzliwość i przyjazną atmosferę,  
której dane mi było doświadczyć w trakcie realizacji badań  
na potrzeby niniejszej pracy doktorskiej.*

*Mojej Żonie  
oraz najbliższej rodzinie,  
serdecznie dziękuję za okazane zrozumienie i wsparcie materialne  
bez którego niniejsza praca nie miałaby szans powstać.*

## SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ .....	8
WPROWADZENIE .....	9
CZĘŚĆ PRZEGLĄDOWA .....	11
1. POLISACHARYDY .....	11
1.1. Klasyfikacja polisacharydów .....	11
1.2. Polisacharydy jako materiały hydrożelowe .....	13
1.2.1. Celuloza .....	15
1.2.1.1. Struktura łańcucha polimerowego .....	15
1.2.1.2. Właściwości fizykochemiczne .....	16
1.2.1.3. Zastosowanie .....	18
1.2.2. Chityna .....	18
1.2.2.1. Biosynteza .....	19
1.2.2.2. Struktura łańcucha polimerowego .....	20
1.2.2.3. Właściwości fizykochemiczne .....	21
1.2.2.4. Zastosowanie .....	27
1.2.3. Chitozan .....	27
1.2.3.1. Struktura łańcucha polimerowego .....	28
1.2.3.2. Preparatyka .....	29
1.2.3.3. Właściwości fizykochemiczne .....	29
1.2.3.4. Zastosowanie .....	35
1.2.4. Alginiany .....	36
1.2.4.1. Struktura łańcucha polimerowego .....	37
1.2.4.2. Właściwości fizykochemiczne .....	37
1.2.4.3. Zastosowanie .....	39
2. FORMOWANIE I MODYFIKACJA CHEMICZNA MEMBRAN POLISACHARYDOWYCH .....	41
2.1. Membrany na bazie celulozy .....	41
2.1.1. Formowanie membran celulozowych .....	41
2.1.2. Modyfikacja chemiczna membran celulozowych .....	43
2.2. Membrany na bazie chityny .....	44
2.2.1. Formowanie membran chitynowych .....	45
2.2.2. Modyfikacja chemiczna membran chitynowych .....	47
2.3. Membrany na bazie chitozanu .....	51
2.3.1. Formowanie membran chitozanowych .....	51
2.3.2. Modyfikacja membran chitozanowych .....	53

2.4.	Membrany na bazie alginianów .....	63
2.4.1.	Formowanie membran alginianowych .....	63
2.4.2.	Modyfikacja membran alginianowych .....	64
3.	MATERIAŁY POLISACHARYDOWE W KONDENSATORZE ELEKTROCHEMICZNYM .....	66
3.1.	Kondensator elektrochemiczny .....	66
3.1.1.	Podział kondensatorów elektrochemicznych .....	67
3.1.1.1.	Kondensator podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC) .....	68
3.1.1.2.	Kondensatory pseudopojemnościowe .....	74
3.1.1.3.	Układy hybrydowe .....	75
3.1.2.	Parametry charakterystyczne kondensatora elektrochemicznego .....	76
3.2.	Chitozan w kondensatorze elektrochemicznym .....	78
3.2.1.	Materiały elektrodowe na bazie chitozanu .....	78
3.2.2.	Stale i pseudostale elektrolity polimerowe na bazie chitozanu .....	80
	CEL I ZAKRES PRACY .....	89
	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .....	90
4.	METODYKA BADAŃ .....	90
4.1.	Odczynniki .....	90
4.2.	Preparatyka i modyfikacja membran chitozanowych .....	91
4.2.1.	Preparatyka niemodyfikowanych membran chitozanowych .....	91
4.2.2.	Preparatyka modyfikowanych membran chitozanowych .....	92
4.3.	Strukturalna i fizykochemiczna analiza modyfikowanych membran chitozanowych .....	96
4.3.1.	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera .....	96
4.3.2.	Skaningowa mikroskopia elektronowa .....	97
4.3.3.	Mikroskopia sił atomowych .....	97
4.3.4.	Dyfrakcja rentgenowska .....	97
4.3.5.	Pomiar kąta zwilżania .....	97
4.4.	Charakterystyka zmodyfikowanych membran chitozanowych w formie hydrożelu .....	98
4.4.1.	Określenie stopnia pęcznienia membran chitozanowych w wodnych roztworach elektrolitów .....	98
4.4.2.	Pomiar przewodnictwa właściwego .....	98
4.5.	Charakterystyka elektrolitów hydrożelowych na bazie chitozanu w kondensatorze EDLC .....	100
4.5.1.	Układ pomiarowy .....	101
4.5.2.	Opis metod badawczych wykorzystanych w charakterystyce EDLC .....	102
4.5.2.1.	Woltamperometria cykliczna .....	102

4.5.2.2.	Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna .....	104
4.5.2.3.	Galwanostatyczne ładowanie/rozładowanie .....	107
5.	ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ.....	109
5.1.	Charakterystyka skuteczności modyfikacji membran chitozanowych.....	109
5.1.1.	Analiza FTIR-ATR .....	109
5.1.1.1.	Efekt formowania membrany chitozanowej .....	109
5.1.1.2.	Efekt modyfikacji membran chitozanowych .....	111
5.1.2.	Pomiar kąta zwilżania oraz swobodna energia powierzchniowa .....	114
5.1.2.1.	Nimodyfikowana membrana chitozanowa.....	114
5.1.2.2.	Wpływ modyfikacji na swobodną energię powierzchniową membran .....	116
5.1.3.	Pęcznienie w 2M wodnym roztworze $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .....	123
5.1.4.	Przewodnictwo właściwe membran w stanie hydrożelu.....	131
5.2.	Charakterystyka elektrolitów hydrożelowych na bazie chitozanu w kondensatorze EDLC (badania eliminacyjne).....	139
5.2.1.	Wstępna charakterystyka EIS .....	140
5.2.2.	Wstępna charakterystyka CV .....	146
5.2.3.	Wstępna charakterystyka GCD .....	153
5.2.4.	Selekcja do dalszej analizy materiałowej i elektrochemicznej .....	163
5.3.	Charakterystyka strukturalna wybranych modyfikowanych membran chitozanowych.....	164
5.3.1.	Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej.....	164
5.3.2.	Analiza metodą skaningowej mikroskopii elektronowej .....	167
5.3.3.	Analiza metodą mikroskopii sił atomowych .....	172
5.4.	Charakterystyka hydrożelowych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu w kondensatorze EDLC (wpływ rodzaju modyfikatora) .....	179
5.4.1.	Charakterystyka EIS.....	179
5.4.2.	Charakterystyka CV .....	184
5.4.3.	Charakterystyka GCD .....	187
	PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	190
	LITERATURA .....	194
	ANEKS .....	210
	STRESZCZENIE.....	232
	ABSTRACT.....	235
	AKTYWNOŚĆ NAUKOWA.....	237

## WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

AC – węgiel aktywny  
ACC – włóknina z węgla aktywnego  
AFM – mikroskopia sił atomowych (z ang. *atomic force microscopy*)  
CNT – nanorurki węglowe  
CS – chitozan  
DA – stopień acetylacji  
DD – stopień deacetylacji  
DES – rozpuszczalnik głęboko eutektyczny  
DMAc – dimetyloacetamid  
DMF – dimetyloformamid  
DMSO – dimetylosulfotlenek  
EC – węglan etylenu  
EDL – podwójna warstwa elektryczna  
EDLC – kondensator podwójnej warstwy elektrycznej  
EDS – równowagowy stopień pęcznienia  
AG – aldehyd glutarowy  
GF – grafen  
GO – tlenek grafenu  
GR – grafit  
HMDS – heksametylodisilazan  
IL – ciecz jonowa  
MBA – N,N'-metylenodiakrylamid  
MC – metyloceluloza  
NMMO – N-tlenek-N-metylo morfoliny  
NMP – N-metylopirolidon  
PAEK – poli(aryloketon)  
PAM – poli(akrylamid)  
PANI – poli(anilina)  
PC – węglan propylenu  
PEG – poli(tlenek etylenu)  
PLA – poli(kwas mlekowy)  
PPG – poli(tlenek propylenu)  
PPy – polipirol  
PTFE – poli(tetrafluoroetylen)  
PVA – poli(alkohol winylowy)  
RGO – zredukowany tlenek grafenu  
TBAF – fluorek tetrabutylamonu  
SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. *scanning electron microscopy*)  
SEP – swobodna energia powierzchniowa  
TEMPO – 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksyl  
XRD – dyfrakcja rentgenowska (z ang. *X-ray diffraction*)  
[AMIm][Br] – bromek 1-allylo-3-metyloimidazolu  
[BMIm][BF<sub>4</sub>] – tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazolu  
[BMIm][Cl] – chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolu  
[BMIm][OAc] – octan 1-butylo-3-metyloimidazolu  
[DEME][BF<sub>4</sub>] – tetrafluoroboran N,N-dietylo-N-metylo-N-(2-metoksyetylo) amonu  
[EMIm][BF<sub>4</sub>] – tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazolu  
[EMIm][Ac] – octan 1-etylo-3-metyloimidazolu



## WPROWADZENIE

Surowce pochodzenia naturalnego o niskim stopniu przetworzenia, a w szczególności materiały biopolimerowe i ich pochodne stały się w ciągu minionych dwóch dekad przedmiotem wzrastającego zainteresowania zarówno w kontekście zastosowań medycznych jak i szeroko pojętego przemysłu chemicznego. Wykorzystanie biopolimerów pozyskanych ze środowiska naturalnego w projektowaniu i syntezie materiałów medycznych wymusiło zdefiniowanie nowej klasy zwanej biomateriałami, która to charakteryzuje się wysoką histologiczną biogodnością i brakiem toksyczności w kontakcie z organizmem ludzkim. Wykorzystywane jako opatrunki, części implantów lub nośniki leków, biomateriały charakteryzują się również szeregiem swoistych właściwości, które predysponują je do wykorzystania w innych dziedzinach, dlatego też zostały bardzo szybko sklasyfikowane w inżynierii materiałowej jako samodzielny trend badawczy i zyskały na znaczeniu w świecie nauk interdyscyplinarnych.

Biopolimery, a w szczególności polisacharydy takie jak celuloza czy chityna, powstające w wyniku wewnętrznych cykli metabolicznych i wzrostu komórek obecne są zarówno w organizmach zwierząt i grzybów (chityna) jak i roślin i bakterii (skrobia, celuloza). Jedną z największych zalet potencjalnego wykorzystania biopolimerów w szeroko pojętym przemyśle chemicznym jest duża dostępność i rozpowszechnienie w przyrodzie, co pozwala na pozyskiwanie ich bez rabunkowej eksploatacji ekosystemów i związanych z tym negatywnych skutków dla środowiska naturalnego. Ponadto większość naturalnych źródeł biopolimerów ma charakter odnawialny, dzięki czemu świetnie wpisują się one w przedstawioną pod koniec XX wieku strategię „zielonej chemii”, gdzie sformułowano ogólne zasady postępowania mające na celu zwiększenie bezpieczeństwa w przemyśle chemicznym oraz zrównoważenie jego rozwoju pod względem gospodarki surowcowej. Pozytywne przyjęcie koncepcji „zielonej chemii” przez środowiska naukowo-badawcze oraz jej rozwój i popularyzacja trwające aż do dnia dzisiejszego sprawiły, że znacznie wzrosła świadomość społeczna odnośnie ochrony środowiska i negatywnego oddziaływania nań człowieka. Pociągnęło to za sobą konieczność poszukiwania nowych rozwiązań w wielu dziedzinach przemysłu i życia codziennego, które to umożliwią ludzkości zaspokojenie potrzeby dbania o środowisko i życia w zgodzie z naturą.

Jednocześnie jednym z najdynamiczniej rozwijających się sektorów światowej gospodarki jest rynek urządzeń mobilnych zasilanych energią elektryczną. Intensywny postęp technologiczny w dziedzinie elektrochemicznych źródeł prądu, który miał miejsce

w ciągu ostatnich dwóch dekad sprawił, że w dniu dzisiejszym większość mieszkańców krajów rozwiniętych na co dzień użytkuje przynajmniej jedno mobilne urządzenie elektryczne. Tak ogromna skala produkcji połączona z szybkim tempem rozwoju technologicznego powoduje, że rotacja urządzeń mobilnych staje się coraz szybsza, a wraz z nią wzrasta ilość generowanych odpadów w postaci komponentów tychże urządzeń. Głównym problemem takiego stanu rzeczy jest powstawanie dużej ilości wyeksploatowanych elektrochemicznych źródeł prądu, które ze względu na swoją budowę (metale aktywne, elektrolity czy tworzywa sztuczne) stają się odpadem uciążliwym i trudno poddającym się recyklingowi.

Analizując powyższe aspekty coraz częściej prace naukowo-rozwojowe w zakresie chemicznych źródeł prądu podążają za ideą wykorzystania biopolimerów jako ich komponentów. Choć w elektrochemii polimery pochodzenia naturalnego są nadal relatywnie rzadko stosowane, to szczególnym zainteresowaniem cieszą się polisacharydy wykazujące szereg właściwości potencjalnie pożądaných w niektórych konstrukcjach urządzeń elektrochemicznych i będące poważną alternatywą dla polimerów syntetycznych. Atutem a zarazem słabością biopolimerów jest ich podatność na degradację, gdyż przed urządzeniami elektrochemicznymi stosowanymi w celach przemysłowych, stawia się coraz wyższe wymagania, między innymi co do ich trwałości, wytrzymałości mechanicznej jak i wysokiej wydajności oraz szybkości ładowania. Ewentualne zastosowanie w nich biopolimerów zależy w dużej mierze od zapewnienia stabilnych warunków pracy urządzenia, które nie będą sprzyjały degradacji. W tym celu należy dokładnie poznać i zrozumieć związek pomiędzy właściwościami polimerów pozyskanych ze środowiska naturalnego, a ich strukturą, pochodzeniem i metodami przetwarzania. Jednak po zdobyciu takiej wiedzy i odpowiednim zmodyfikowaniu biopolimeru możliwe jest wykorzystanie go do stworzenia urządzenia elektrochemicznego o wysokiej sprawności, a przy tym przyjaznego środowisku naturalnemu.

# CZEŚĆ PRZEGLĄDOWA

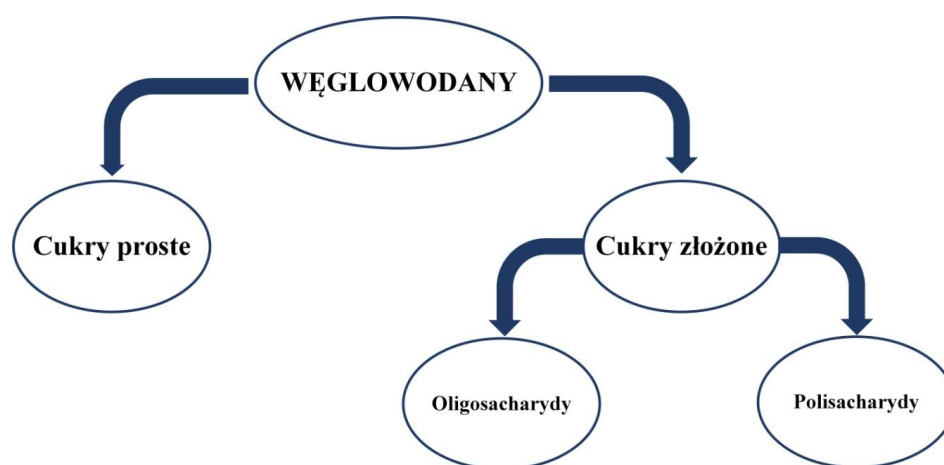
## 1. POLISACHARYDY

Polisacharydy należą do zróżnicowanej grupy polimerów naturalnych (biopolimerów) szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie i spełniających w niej różnorodne istotne funkcje, od materiału budulcowego komórek po magazynowanie energii [1–3]. Są to powstające w wyniku wewnętrznych cykli metabolicznych związki wielkocząsteczkowe, które jako wielocukry charakteryzują się ujednoliconą ogólną budową makrocząsteczki, składającą się z powtarzających się merów cukrów prostych połączonych wiązaniami O-glikozydowymi [4]. Mimo podobieństw w budowie ogólnej, właściwości fizykochemiczne poszczególnych polisacharydów są bardzo zróżnicowane, a wynika to głównie z różnic w budowie merów oraz występowania rozgałęzień łańcucha polimerowego w makrocząsteczce. Nie bez znaczenia pozostaje również ilość oraz rodzaj grup funkcyjnych występujących w strukturze polisacharydu czy też oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych w postaci wiązań wodorowych [5]. Wszystkie te cechy składają się na charakterystyczny dla danego rodzaju polisacharydu zestaw właściwości fizykochemicznych oraz mechanicznych, które warunkują funkcję jaką może on pełnić w organizmie żywym.

### 1.1. Klasyfikacja polisacharydów

Nadrzędną grupą systematyczną dla polisacharydów są węglowodany (cukry), będące w swojej istocie wielohydroksyaldehydami (aldozy) bądź wielohydroksyketonami (ketozy) [6]. Ta zróżnicowana grupa związków obejmująca swoim zasięgiem szerokie spektrum chemicznych indywiduów pełni istotną rolę w ogólnej fizjologii organizmów żywych i wraz z białkami czy nukleotydami jest podstawą przemian biochemicznych w nich zachodzących [7]. Węglowodany ze względu na złożoność cząsteczek, zostały podzielone na cukry proste (monosacharydy) zawierające od trzech do dwunastu węgli w łańcuchu oraz na powstające w wyniku kondensacji i wytworzenia wiązania O-glikozydowego między dwoma lub więcej cząsteczkami monosacharydów, cukry złożone (rysunek 1) [6]. Monosacharydy klasyfikuje się zazwyczaj ze względu na ilość atomów węgla w cząsteczce oraz charakter chemiczny związku (aldozy, ketozy) [7]. Z powodu nieznacznej długości łańcucha węglowego cukry proste są związkami o budowie liniowej z tendencją do wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji w przypadku dłuższych łańcuchów (pentozy, heksozy) [6].

Obecność dużej ilości grup hydroksylowych w strukturze monosacharydów umożliwia łączenie się ich poszczególnych cząsteczek w procesie kondensacji, którego końcowym efektem jest formowanie wiązania O-glikozydowego. Połączenie co najmniej dwóch jednostek monosacharydowych (monoz) prowadzi do powstania związków o skomplikowanej strukturze, które klasyfikowane są jako cukry złożone. W zależności od ilości połączonych z sobą cząsteczek cukrów prostych, w tej grupie węglowodanów wyróżnia się związki małowcząsteczkowe – oligosacharydy (od dwóch do dziesięciu monoz w cząsteczce) oraz związki wielkocząsteczkowe, czyli polisacharydy [8].

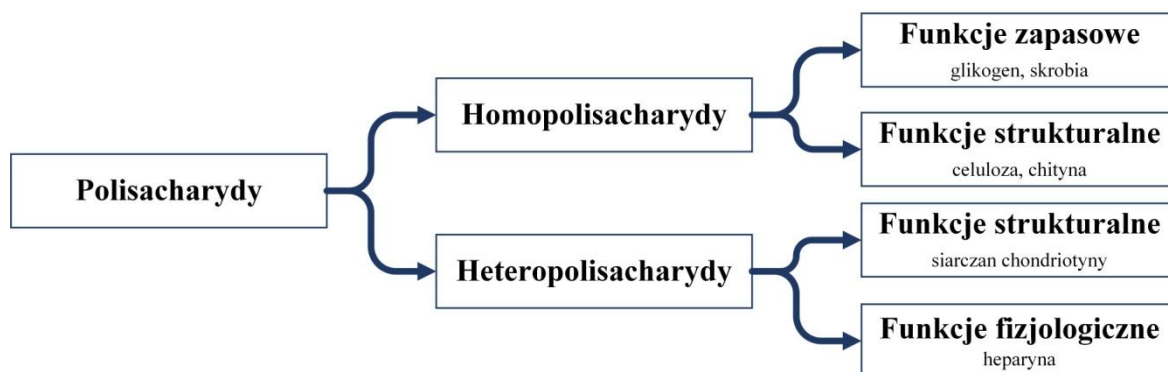


**Rysunek 1.** Ogólny podział węglowodanów [6].

Będące *de facto* polimerami, wielkocząsteczkowe związki polisacharydów zbudowane z merów cukrów prostych są najliczniejszą pod względem istniejącej w przyrodzie biomasy grupą węglowodanów [9]. Naturalnie występujące w większości organizmów żywych, pełnią różnorodne i istotne funkcje [7]. Synteza polisacharydów następuje na drodze skomplikowanych szlaków metabolicznych w komórkach: zwierząt, roślin, glonów (protista), grzybów i bakterii; przez co zarówno od strony budowy chemicznej jak i struktury przestrzennej makrocząsteczek są to związki bardzo zróżnicowane [10–14].

Podstawowy podział polisacharydów uwzględniający budowę chemiczną ich łańcuchów polimerowych oraz funkcje jakie pełnią w organizmach żywych przedstawiono na rysunku 2 [15]. Homopolisacharydy to podgrupa polisacharydów zbudowana tylko z jednego rodzaju monoz pełniących funkcję merów i będąca pod względem chemicznym odpowiednikiem homopolimerów syntetycznych. Najbardziej rozpowszechnionymi w przyrodzie przedstawicielami tej grupy są zbudowane z reszt glukozy  $\beta$ -glukany (np. celuloza) pełniące funkcje strukturalne w komórkach roślin oraz grzybów [16,17].

Heteropolisacharydy to z kolei biopolimery składające się z kilku różnych rodzajów monoz, które pełnią rolę merów w łańcuchu polimerowym. Jako grupa związków często pełnią rolę międzykomórkowej substancji stabilizującej (np. siarczan chondriotyny) w tkankach chrzęstnych organizmów zwierzęcych lub są istotnym elementem procesów fizjologicznych (np. heparyna) [18,19].



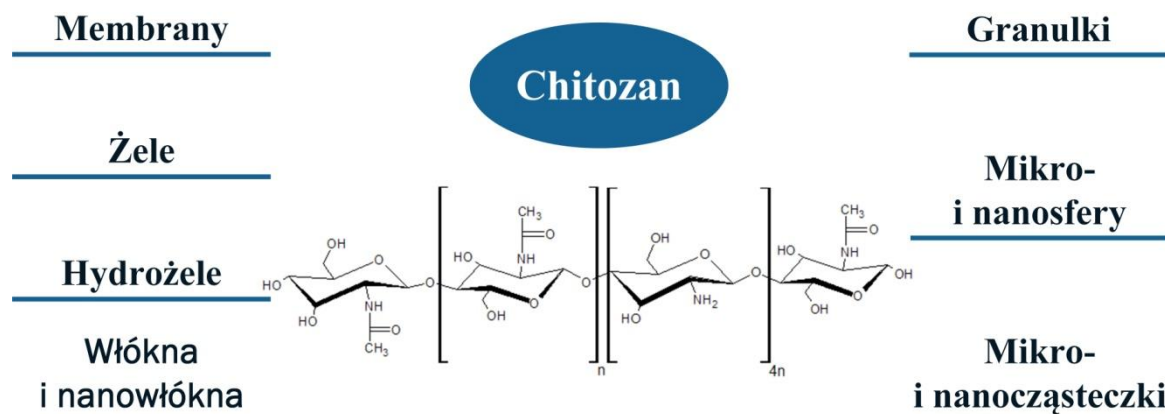
**Rysunek 2.** Podział polisacharydów według kryteriów budowy łańcucha polimerowego oraz funkcji pełnionych w organizmach żywych (z przykładami) [15].

Ze względu na możliwe oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe istotna jest również struktura przestrzenna łańcuchów polimerowych polisacharydów, zarówno homo- jak i heteropolisacharydy mogą występować w formie linowej bądź rozgałęzionej. Ilość i długość rozgałęzień wpływa na formowane przez polisacharydy struktury przestrzenne wyższego rzędu odpowiadające za właściwości fizykochemiczne związków, takie jak między innymi wytrzymałość mechaniczna czy podatność na hydrolizę i degradacja łańcuchów polimerowych [5].

## 1.2. Polisacharydy jako materiały hydrożelowe

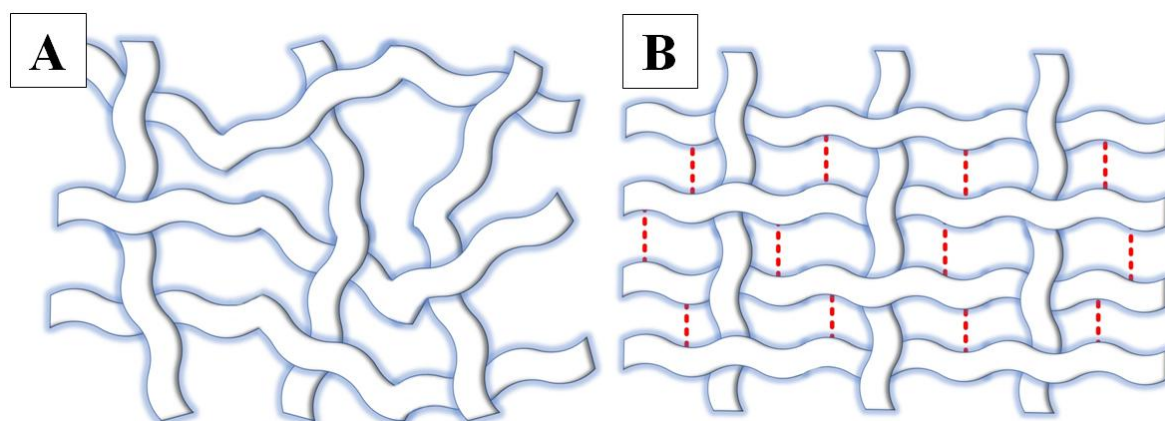
Pewne ogólne cechy polisacharydów takie jak biodegradowalność czy nietoksyczność i biokompatybilność sprawiają, że są one traktowane jako rzeczywista alternatywa dla polimerów syntetycznych w niektórych dziedzinach przemysłu [20–22]. Szczególną popularnością polisacharydy cieszą się w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym oraz szeroko pojętych materiałach medycznych, gdzie ze względu na mnogość zastosowań istotna jest łatwość przetwarzania danego biopolimeru z surowca w formę użytkową [23]. Obecne możliwości przetwarzania polisacharydów uzależnione są ściśle od ich rozpuszczalności w danym medium. Jedną z wad polisacharydów jest słaba rozpuszczalność ich podstawowych form w wodzie, jedynie nieliczne polisacharydy i ich pochodne takie jak alginiany czy chitozan są dobrze rozpuszczalne w układach wodnych bez wykorzystania agresywnych chemicznie rozpuszczalników [24,25]. Rysunek 3

przedstawia możliwe do uzyskania formy użytkowe chitozanu stosowane do produkcji biomateriałów lub jako nośniki leków [26–32].



**Rysunek 3.** Przetworzone formy użytkowe chitozanu [5].

Większość polisacharydów występujących w naturze wykazuje właściwości hydrofilowe, wynikające z chemicznej struktury łańcucha polimerowego [33]. Ma to duże znaczenie dla fizjologii żywych organizmów, gdyż przemiany biochemiczne w nich zachodzące zawsze mają miejsce w roztworze wodnym. Hydrofilowość polisacharydów w połączeniu ze wspomnianą wyżej ograniczoną rozpuszczalnością ich w wodzie, skutkuje doskonałą zdolnością tych związków do tworzenia hydrożeli [34]. Woda wnika w wolne przestrzenie międzycząsteczkowe polisacharydu zazwyczaj powoduje pęcznienie materiału hydrożelowego i znaczne zwiększenie jego objętości [35].



**Rysunek 4.** Schematyczne przedstawienie struktury polisacharydowego hydrożelu w formie naturalnej (A) i ustabilizowanej czynnikiem sieciującym (B) [36].

Trójwymiarowe struktury hydrożeli pochodzenia polisacharydowego uformowane przez przeplatające się między sobą makrocząsteczki oraz oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe (siły van der Waals'a, wiązania wodorowe) mogą być dodatkowo

stabilizowane przez małowcząsteczkowe związki sieciujące przyłączające się do licznych grup funkcyjnych w łańcuchach polimerowych (rysunek 4) [36].

Najczęściej spotykanymi i wykorzystywanymi polisacharydami o własnościach hydrożelowych są takie związki jak: celuloza, chityna, chitozan czy alginiany [37]. Wymienione wielocukry ze względu na naturalne pochodzenie mogą łatwo ulegać biodegradacji, a w przypadku wykorzystania wodnego roztworu elektrolitu możliwe jest także uformowanie z nich pseudostałych elektrolitów hydrożelowych do wykorzystania jako łatwo dostępne i tanie materiały w elektrochemii [38,39].

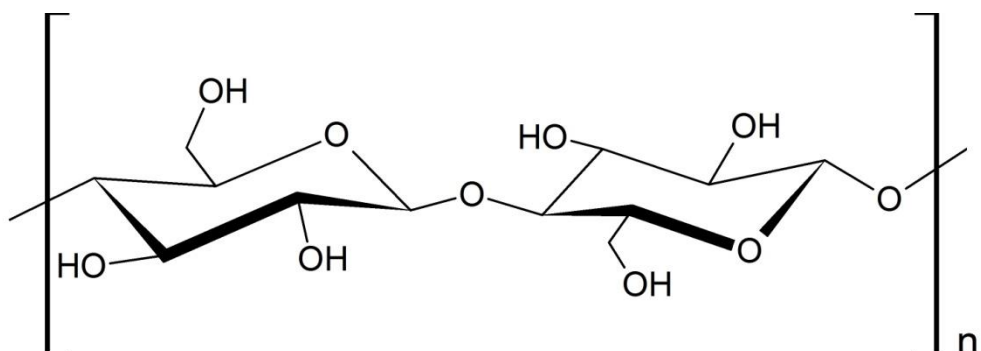
### **1.2.1. Celuloza**

Celuloza jest najbardziej rozpowszechnionym w środowisku naturalnym polimerem z grupy polisacharydów [40]. Szacunkowo stanowi około  $1,5 \times 10^{12}$  ton produkowanej biomasy i jest niemal niewyczerpalnym źródłem surowca do produkcji biozgodnych, nietoksycznych i przyjaznych środowisku materiałów [41]. W czystej postaci używana jest od około 150 lat, wykorzystywana początkowo do produkcji nitrocelulozy, włókien tekstylnych czy celuloиду (jednego z pierwszych termoplastycznych tworzyw sztucznych) [41]. Biosynteza celulozy przebiega na drodze skomplikowanych szlaków metabolicznych w komórkach roślin, glonów oraz niektórych szczepów bakterii [14,16,37,42,43]. Polisacharyd ten jest syntezowany przez komórki żywe organizmów, a następnie wbudowywany w ścianę komórkową w postaci mikrofibryli w celu nadania ścianie komórkowej odpowiedniej sztywności i odporności mechanicznej oraz utrzymania odpowiedniego turgoru cytoplazmy [14,16]. Celuloza w całości pozyskiwana jest ze środowiska naturalnego gdyż istniejące metody syntezy *in vitro* mają zastosowanie jedynie laboratoryjne [44,45]. Celuloza może być efektywnie pozyskiwana z dwóch źródeł naturalnych (roślin lub bakterii), trzema różnymi metodami: (i) mechaniczną, (ii) siarczanową bądź (iii) bakteryjną, które różnią się co do wydajności oraz sposobu obróbki surowca wyjściowego, definiując w ten sposób właściwości i zastosowanie uzyskanego z nich biopolimeru [46–48].

#### **1.2.1.1. Struktura łańcucha polimerowego**

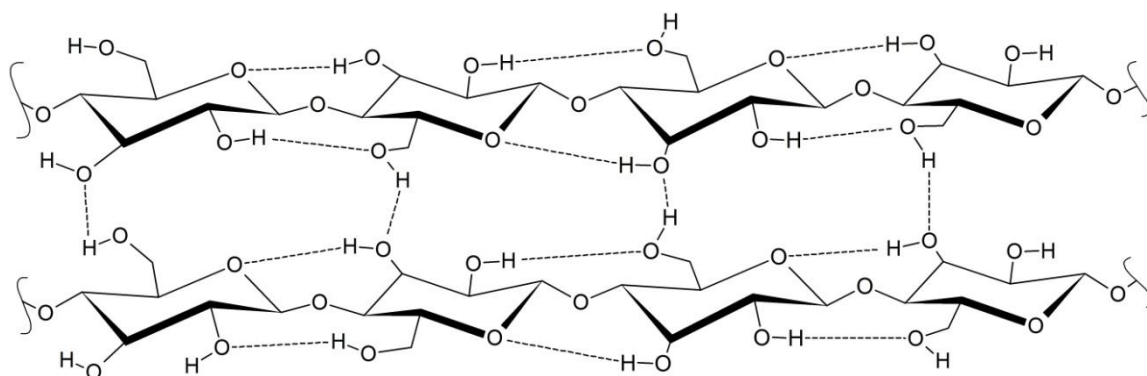
Łańcuch polimerowy celulozy zbudowany jest z cząsteczek glukozy ( $\beta$ -D-glukopiranoza), połączonych liniowo kowalencyjnymi wiązaniami  $\beta$ -1,4-glikozydowymi (rysunek 5). W rezultacie celuloza przedstawia strukturę płaskiej

wstęgi (konformacja rektalna), w której każda kolejna cząsteczka glukozy odwrócona jest o  $180^\circ$  w stosunku do poprzedniej, a jednostkę powtarzalną stanowi celobioza [49].



**Rysunek 5.** Jednostka powtarzalna celulozy [49].

Duża ilość grup hydroksylowych w łańcuchu polimerowym powoduje, iż zarówno pomiędzy poszczególnymi makrocząsteczkami jak i ich wewnętrznymi grupami funkcyjnymi tworzą się silne oddziaływania w postaci wiązań wodorowych. Oddziaływania te podczas procesu krystalizacji powodują agregację łańcuchów polimerowych celulozy i nadają jej makrocząsteczkom specyficzną strukturę mikrofibrylną [50].



**Rysunek 6.** Uproszczona sieć wiązań wodorowych między łańcuchami polimerowymi celulozy [50].

### 1.2.1.2. Właściwości fizykochemiczne

Celuloza w stanie stałym jest białą substancją bez smaku i zapachu. Jest to polisacharyd o budowie liniowej, zawierający w łańcuchu głównym liczne grupy hydroksylowe, które są podatne na reakcję estryfikacji. Pozwala to na liczne modyfikacje biopolimeru oraz zmianę jego właściwości [37,41,51].

Ze względu na swoją budowę supramolekularną (silne i złożone oddziaływania wodorowe między makrocząsteczkami) niezmodyfikowana chemicznie celuloza jest



nierozpuszczalna w wodzie, wykazuje się jednak rozpuszczalnością w kilku układach rozpuszczalników organicznych, nieorganicznych oraz wyselekcjonowanych cieczach jonowych [51]. Do nieorganicznych rozpuszczalników celulozy należą odczynnik Schweizer'a (wodorotlenek tetraaminomiedzi) czy ług sodowy, które są jednak sukcesywnie wypierane przez wygodniejsze w zastosowaniu bezwodne układy rozpuszczalników organicznych takie jak LiCl/DMAc czy TBAF/ DMSO [51–53]. Efekt rozpuszczalności celulozy w tychże układach spowodowany jest koordynacją małych jonów wprowadzonych z rozpuszczalnikiem oraz grup hydroksylowych łańcucha głównego polisacharydu, takie oddziaływania osłabiają z kolei wiązania wodorowe pomiędzy makrocząsteczkami co pozwala na przejście celulozy do roztworu [51]. Duże zainteresowanie wzbudza także „przyjazny dla środowiska” układ NaOH/CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, w którym to mocznik spełnia rolę ośrodka zapobiegającego ponownej koagulacji łańcuchów biopolimeru [54]. Rozpuszczalność celulozy w cieczach jonowych jest przedmiotem intensywnych badań, gdyż stanowi potencjalną alternatywę dla agresywnych względem środowiska tradycyjnych układów rozpuszczalników. Aktualny stan wiedzy na temat rozpuszczalności celulozy w cieczach jonowych wskazuje, że największy wpływ na wydajność układu ma struktura samej cieczy, a w szczególności jej anion. Potwierdzoną skuteczność i wysoką wydajność procesu rozpuszczania celulozy stwierdzono w przypadku stosowania cieczy: octanowych, mrówczanowych czy mleczanowych [55].

Celuloza charakteryzuje się budową krystaliczno-amorficzną oznacza to, iż w strukturze włókna biopolimeru występują zarówno obszary wysokiego uporządkowania (krystaliczne) jak i obszary bezpostaciowe. Znane są cztery odmiany krystalograficzne celulozy, różnią się one głównie rodzajem sieci krystalicznej, układem wiązań wodorowych oraz orientacją przestrzenną łańcuchów polimeru [56]. Celuloza I jest najczęściej spotykaną w środowisku naturalnym odmianą tego polisacharydu, jej struktura może być opisana przy pomocy jednoskośnego układu krystalograficznego (grupa przestrzenna P2<sub>1</sub>), zawierającego dwa równoległe zorientowane względem siebie łańcuchy celulozy z dwukrotną osią śrubową jako elementem symetrii [41,50,56]. Struktura ta charakteryzuje się niską reaktywnością w porównaniu do innych odmian celulozy, natomiast włókna z niej wykonane wykazują się wysoką wytrzymałością mechaniczną [41]. Celuloza II jest najstabilniejszą termodynamicznie odmianą krystaliczną o dużym znaczeniu przemysłowym. Powstaje ona po przez polimorficzną transformację celulozy I podczas procesu merceryzacji (traktowaniu celulozy wodnym roztworem wodorotlenku sodu) [41,50,56]. Różni się ona od celulozy I tym, iż w jej strukturze sąsiednie łańcuchy

mają przeciwną orientację co powoduje przebudowanie całego systemu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych [41,50,56]. Merceryzacja jest szeroko stosowaną metodą aktywacji celulozy, pozwala ona na uzyskanie stabilnej termodynamicznej struktury, którą łatwo modyfikować chemicznie. Alkalizacja powoduje jednak pogorszenie właściwości mechanicznych włókien celulozowych. Celuloza III jest odmianą polimorficzną powstającą w wyniku modyfikacji amoniakiem celulozy II. Celuloza IV jest odmianą polimorficzną powstającą z celulozy I podczas obróbki hydrotermalnej (ogrzewania do 260 °C w środowisku alkalicznym) [56].

Celuloza i jej pochodne jako polimery pochodzenia naturalnego charakteryzują się wysokim stopniem biokompatybilności z tkankami organizmów żywych. Materiały celulozowe stosowane jako elementy implantów zewnętrznych jak i wewnętrznych nie powodują reakcji alergicznych czy zaburzenia pracy układu immunologicznego [57]. Biodegradacja celulozy może przebiegać z udziałem bakterii i/lub grzybów. Dynamika i szlak biologiczny rozkładu zależy od stopnia podstawienia grup hydroksylowych oraz od rodzaju podstawnika [58].

### **1.2.1.3. Zastosowanie**

Celuloza oraz jej pochodne w formie hydrożeli są powszechnie stosowanym materiałem zarówno w medycynie jak i wielu innych dziedzinach [20,22,34,48]. Celuloza pochodzenia bakteryjnego ze względu na brak zanieczyszczeń, dużą wytrzymałość mechaniczną oraz wysoką biokompatybilność z tkankami ludzkimi znajdują zastosowanie w kosmetyce, przemyśle żywnościowym ale przede wszystkim stosowana jest do produkcji materiałów biomedycznych takich jak: opatrunki, sztuczna skóra, implanty czasowe czy inteligentne systemy rozprowadzania leków w organizmie [34,48]. Zdolność do tworzenia hydrożeli umożliwia wykorzystanie tego polisacharydu również jako materiał membranowy w urządzeniach elektrochemicznych [59].

### **1.2.2. Chityna**

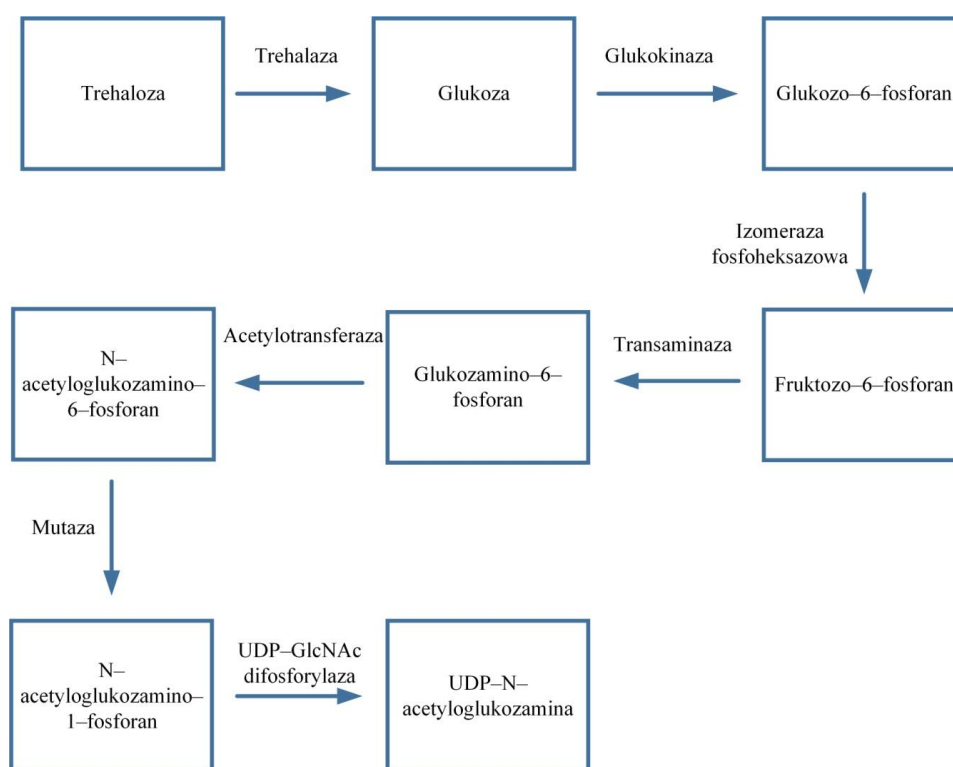
Chityna jako biopolimer, w środowisku naturalnym spełnia podobną do celulozy rolę [5]. Występując w zróżnicowanej gamie organizmów żywych stanowi materiał nośny i usztywniający dla tkanek, można ją spotkać głównie w ścianach komórkowych grzybów, egzoszkieletach stawonogów oraz wewnętrznych szkieletach głowonogów, gąbek i koralowców [13,17,60–63]. Chityna jest uznawana za jeden z najpowszechniej występujących w środowisku naturalnym biopolimerów. Pod względem ilości biomasy

wytwarzanej przez organizmy żywe przyjmuje się, że chityna ustępuje tylko celulozie, choć w niektórych ekosystemach (np. morskich) może stanowić dominującą frakcję [5].

### 1.2.2.1. Biosynteza

Biosynteza chityny w komórkach organizmów żywych przebiega wedle skomplikowanego i wieloetapowego szlaku przemian enzymatycznych i fizykochemicznych, w którym pierwszym etapem jest podstawienie cząsteczki glukozy grupą aminową i powstanie wyjściowego meru UDP–N–acetyloglukozaminy [5,13]. Cały szlak biosyntezy można podzielić na kilka głównych etapów [64]:

- (i) enzymatyczna biotransformacja (fosforylacja, podstawienie grupy aminowej) cukrów, takich jak glukoza czy trehaloza w N–acetyloglukozaminodifosforan urydyny (UDP–GlcNAc), który jest substratem w reakcji polimeryzacji, (kolejność poszczególnych przemian przedstawiono na poniższym schemacie (rysunek 7),



**Rysunek 7.** Schemat przemian katalitycznych szlaku UDP–N–acetyloglukozaminy [64].

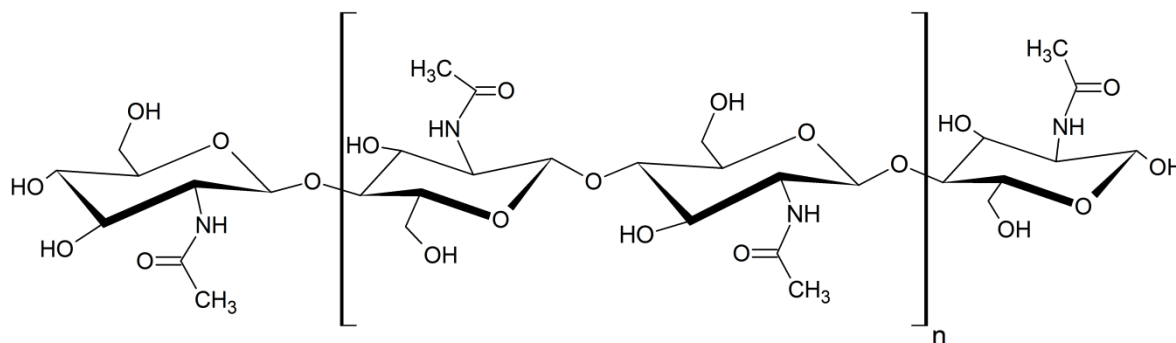
- (ii) synteza cząsteczek enzymu (syntazy chityny), a następnie ich transport do błony komórkowej i aktywacja,
- (iii) enzymatyczna polimeryzacja chityny i orientacja przestrzenna makrocząsteczek,
- (iv) rozprowadzenie łańcuchów chitynowych po błonie komórkowej,

- (v) krystalizacja i formowanie struktur mikrofibrylarnych, w którym dużą rolę odgrywają wewnętrzne wiązania wodorowe,
- (vi) asocjacja z cząsteczkami białek oskórka (stawonogi) lub węglowodanami ściany komórkowej (grzyby, bakterie).

Szlak biosyntezy kończy się zazwyczaj inkorporacją oraz krystalizacją łańcucha polimerowego chityny w struktury supramolekularne występujące w danym organizmie. Pod względem form krystalicznych chityna występuje w trzech wariantach polimorficznych:  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz  $\gamma$  [24,62]. Występowanie każdej z tych form silnie zależy od biologii i fizjologii danego organizmu, a także funkcji jaką polisacharyd ma w nim spełniać.

### 1.2.2.2. Struktura łańcucha polimerowego

Łańcuch polimerowy chityny, czyli poli( $\beta$ -(1,4)-2-acetyloamino-2-deoksy-D-glukopiranozy (rysunek 8), wykazuje duże podobieństwo w swojej budowie do łańcucha celulozy (rysunek 6). Podobnie jak w przypadku celulozy, łańcuch polimerowy zbudowany jest z merów bazujących na resztach glukozowych z tą jednak różnicą, iż w strukturze monoz tworzących chitynę występuje grupa acetyloaminowa. W podstawowej jednostce budującej łańcuch chityny, acetylowana grupa aminowa pojawia się przy węglu C2 glukozy, zastępując grupę hydroksylową [23].



**Rysunek 8.** Łańcuch polimerowy chityny [24].

Reszty N-acetylo-D-glukozaminowe w chitynie połączone są wiązaniem  $\beta$ -1,4-glikozydowymi co skutkuje liniową budową łańcucha biopolimeru i tak jak w przypadku celulozy tworzeniem się rozbudowanej sieci oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych [65]. Wprowadzenie reszty glukozowej atomu azotu wzmacnia szczególnie oddziaływania wodorowe, które odpowiadają za zwiększoną (w stosunku do

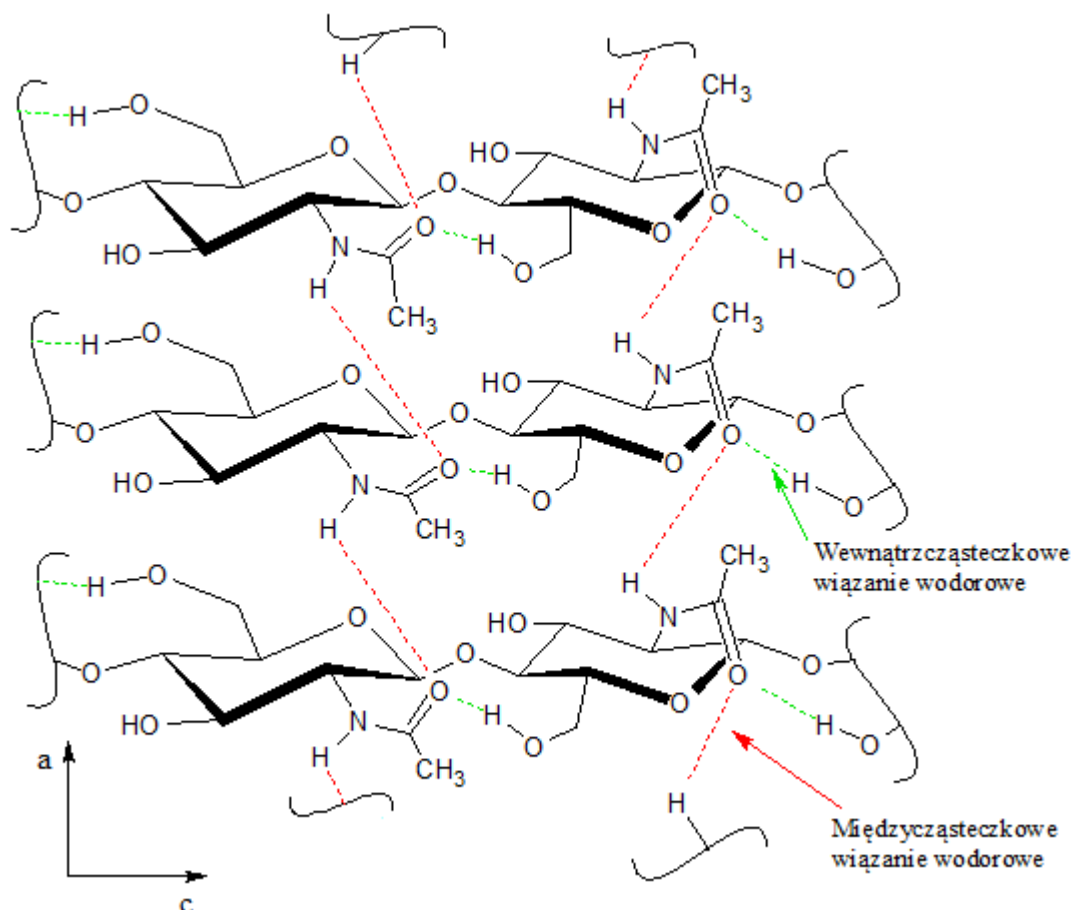
celulozy) wytrzymałość mechaniczną chityny oraz tworzenie stabilnych warstwowych makrostruktur [24].

Należy jednak zaznaczyć, iż chityna pozyskana do celów przemysłowych rzadko występuje w formie homopolisacharydu i w strukturze łańcucha polimerowego pojawiają się również nieacetylowane grupy aminowe w pozycji węgla C2. Wynika to z faktu, iż w organizmach żywych łańcuchy polimerowe chityny połączone są zazwyczaj ze skleroproteinami wiązaniem kowalencyjnym poprzez atom azotu w grupie aminowej. W chitynie pochodzenia naturalnego mery  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminy rozłożone są na całej długości łańcucha statystycznie [5].

### 1.2.2.3. Właściwości fizykochemiczne

Czysta, wyizolowana z organizmów żywych chityna, w stanie stałym jest białą substancją bez smaku i zapachu. Jest to polisacharyd o budowie liniowej, zbliżonej do celulozy jednak w odróżnieniu od niej oprócz licznych grup hydroksylowych w łańcuchu polimerowym występują również acetyloaminowe i aminowe grupy funkcyjne.

Mimo znacznych podobieństw na poziomie chemicznym i makrostrukturalnym rozpuszczalność chityny jest znacznie ograniczona w porównaniu z celulozą [34]. Wynika to głównie z dużo wyższej krystaliczności chityny oraz dalece rozbudowanej sieci wiązań wodorowych (wewnątrz- i międzycząsteczkowych), których siła oddziaływań rośnie znacznie dzięki obecności w strukturze polimeru grup acetyloaminowych (rysunek 9) [65]. Konsekwencją budowy chemicznej łańcucha polimerowego chityny jest brak rozpuszczalności w wodzie jej wszystkich znanych form polimorficznych [62,66]. Wykazuje się ona jednak dobrą rozpuszczalnością w kilku układach rozpuszczalników organicznych po uprzednim skoordynowaniu grupy acetyloaminowej przez jony soli nieorganicznych [67]. Z pośród standardowych układów rozpuszczalników stosowanych do rozpuszczania chityny jednym z najwcześniej zaproponowanych i do niedawna najpopularniejszym jest stosowany również do rozpuszczania celulozy, bezwodny układ LiCl/DMAc [68,69]. Tak jak w przypadku celulozy w mieszaninie tej chlorek litu pełni funkcję koordynującą i wiąże grupy acetyloaminowe w łańcuchu polimeru tworząc kompleks rozpuszczalny w DMAc. Podobnym mechanizmem działania charakteryzują się mieszaniny rozpuszczalnikowe takie jak: LiCl/NMP,  $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  czy  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  gdzie nieorganiczna sól pełni rolę koordynatora i rozbija sieć wiązań wodorowych chityny natomiast rozpuszczalnik organiczny pełni rolę medium dla utworzonego kompleksu [70].



**Rysunek 9.** Uproszczony schemat sieci między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych chityny [65].

Chityna wykazuje rozpuszczalność także w szerokiej gamie wodnych roztworów kwasów mineralnych (np.  $H_2SO_4$ ), choć rozpuszczalniki te mają marginalne znaczenie ze względu na konieczność stosowania wysokich stężeń w nierzadko podwyższonej temperaturze co skutkuje degradacją łańcucha polimerowego, a w skrajnych przypadkach modyfikacją jego budowy chemicznej [71]. Jednym z ciekawszych rozpuszczalników z tej grupy jest stężony kwas ortofosforowy, którego zastosowanie w temperaturze pokojowej skutkuje tylko nieznaczną deacetylacją w ramach łańcucha polimerowego chityny [72]. Innym intrygującym sposobem przeprowadzania chityny do roztworu jest wykorzystanie trój etapowego procesu rozpuszczania w stężonym wodorotlenku sodu, gdzie po wstępnym kompleksowaniu w NaOH zawiesina chityny jest przechładzana, a następnie rozcieńczana lodem [70,73]. Rozwinięciem tego podejścia do rozpuszczania chityny jest układ  $KOH/CO(NH_2)_2/H_2O$ , eliminujący uciążliwy etap zamrażania oraz charakteryzujący się wysoką wydajnością co sprawia, iż jest on atrakcyjną alternatywą dla innych rozpuszczalników w kontekście zastosowania przemysłowego [74]. Większość

zaprezentowanych powyżej grup rozpuszczalników chityny charakteryzuje się jednak istotnymi wadami takimi jak między innymi: toksyczność, wysoka korozyjność, lotność czy brak biodegradowalności. Ponadto, część z nich wykazuje niską wydajność w procesie regeneracji co znacznie zmniejsza ich wielkoskalowy potencjał aplikacyjny. Alternatywnymi sposobami rozpuszczania chityny są tak zwane „zielone rozpuszczalniki”, do których według zasad zielonej chemii należą ciecze jonowe oraz rozpuszczalniki głęboko eutektyczne. Ciecze jonowe jako rozpuszczalniki chityny zbudowane zazwyczaj są z anionu chlorkowego, bromkowego lub octanowego oraz kationu bazującego na imidazolu [59,70]. Mechanizm rozpuszczania chityny przez ciecze jonowe opiera się na procesie opisanym w literaturze jako „peeling”. W procesie tym, aniony pochodzące rozpuszczalnika zakłócają i osłabiają międzycząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy najbardziej zewnętrznymi łańcuchami obszaru krystalicznego chityny. Prowadzi to do zwiększenia odległości między nimi, a w powstałe luki dyfundują kationy rozpuszczalnika, które ostatecznie odrywają łańcuch polimerowy od kryształu chityny i przeprowadzają go do roztworu zapobiegając jego ponownemu skoordynowaniu w ramach struktury supramolekularnej [75]. Aktualnie jedną z najbardziej obiecujących grup cieczy jonowych o wysokiej wydajności w procesie rozpuszczania chityny i względnie określonym wpływie na środowisko naturalne są octany powiązane z przeciwjonem bazującym na imidazolu, w szczególności octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ([EMIm][OAc]) [76]. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne charakteryzują się podobnymi właściwościami do cieczy jonowych, lecz są od nich znacznie łatwiejsze do otrzymania, tańsze, mniej toksyczne, a do tego często są biodegradowalne. W związku z czym większy jest ich potencjał do zastosowań komercyjnych. Rozpuszczalnik głęboko eutektyczny można scharakteryzować jako mieszaninę dwóch cieczy, której temperatura topnienia jest znacznie niższa niż ta temperatura charakterystyczna dla każdego ze składników osobno. Mieszaniny takie w przypadku rozpuszczania chityny, zazwyczaj składają się z czwartorzędowej soli amoniowej (pełniące rolę akceptora wiązań wodorowych) oraz pełniące rolę donora wiązania wodorowego amidu lub aminy [70]. Najpowszechniejszym układem, konkurencyjnym pod względem wydajności z cieczami jonowymi jest mieszanina chlorku choliny z mocznikiem [77].

Rozpuszczalność chityny jest silnie związana z obecnością grup acetyloaminowych w łańcuchu polimerowym, im mniejsza ich zawartość (niższy stopień acetylacji/wyższy stopień deacetylacji) tym łatwiej przechodzi ona do roztworu [78]. Punkt w którym liczba

grup acetyloaminowych jest tak niska, iż chityna staje się rozpuszczalna w słabo stężonych kwasach organicznych (np.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) przyjmując się za graniczny przy przejściu chityna/chitozan. Chityna pozyskana ze środowiska naturalnego rzadko jest charakteryzowana jako homopolimer składający się tylko z merów N-acetylo-D-glukozaminowych, spowodowane jest to już częściową deacetylacją łańcucha polimerowego w organizmach żywych (wiązania kowalencyjne grupy aminowej z białkami) oraz niekontrolowaną deacetylacją grup acetyloaminowych w procesie izolacji chityny, który często przebiega z wykorzystaniem stężonych alkaliów i w podwyższonej temperaturze [79,80]. W efekcie chitynę pozyskaną ze źródeł naturalnych można scharakteryzować parametrem określonym w literaturze jako stopień acetylacji [81]. Stopień acetylacji (DA) definiuje się jako stosunek liczby merów N-acetyl-D-glukozaminowych obecnych w łańcuchu polimerowym do sumarycznej zawartości w nim merów N-acetyl-D-glukozaminowych oraz  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych co można przedstawić poniższym równaniem (równanie 1) [82]:

$$DA = \frac{N_{NHC\text{O}CH_3}}{N_{NHC\text{O}CH_3} + N_{NH_2}} \quad (1)$$

gdzie:

$DA$  – stopień acetylacji,

$N_{NHC\text{O}CH_3}$  – liczba merów N-acetyl-D-glukozaminowych,

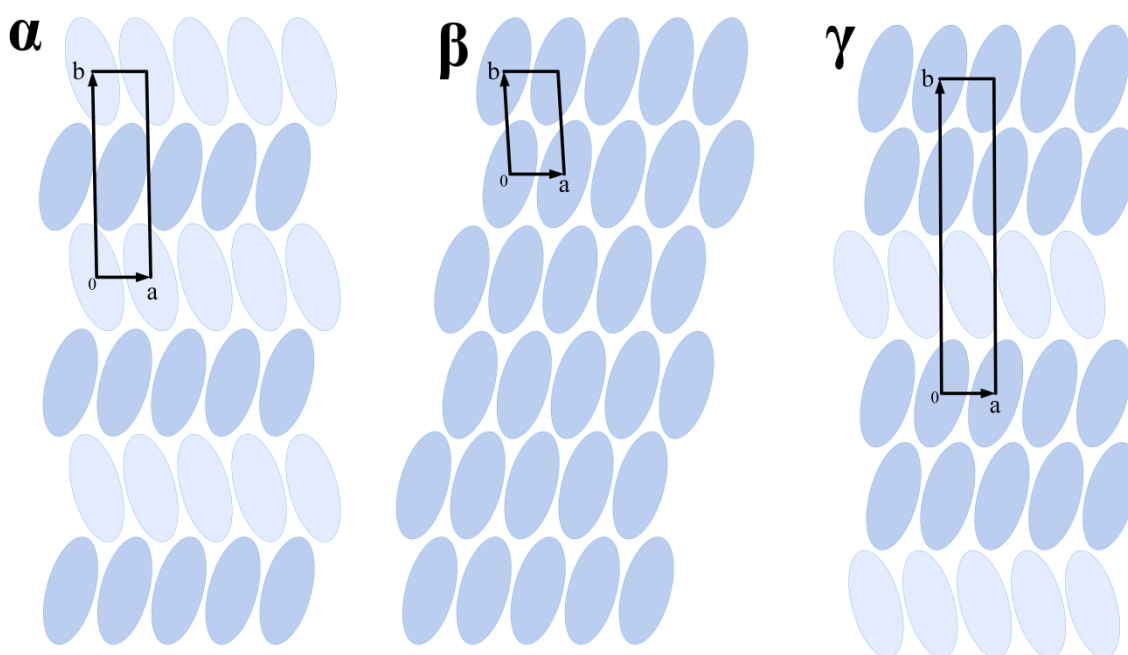
$N_{NH_2}$  – liczba merów  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych.

Wartość  $DA$  w danej próbce chityny zależy głównie od źródła jej pozyskania oraz metody izolacji polisacharydu z biomasy [78–81]. Jako jeden z najistotniejszych parametrów charakteryzujących chitynę ma on istotny wpływ przede wszystkim na jej rozpuszczalność, ale również między innymi na stabilność chemiczną i podatność na modyfikacje łańcucha polimerowego [83]. Spadek wartości  $DA$  skutkuje wzrostem rozpuszczalności chityny (głównie w wodnych roztworach kwasów), a zjawisko to jest konsekwencją zaburzenia sieci oddziaływań wodorowych między cząsteczkami chityny w jej strukturze supramolekularnej (rysunek 9) oraz podniesienia liczebności grup aminowych, które zwiększają hydrofilowość łańcucha polimerowego, a także nadają mu właściwości polielektrolitu [83]. Za granicę pomiędzy chityną a chitozanem umownie przyjmuje się wartość  $DA$  równą 0,50 (50 %), kiedy to tenże polisacharyd powinien zacząć przejawiać



rozpuszczalność w niskostężonych wodnych roztworach kwasów organicznych [84]. Choć w praktyce rozpuszczalność chityny zależy również od wielu innych czynników, takich jak: źródło pozyskania, rozdrobnienie, masa cząsteczkowa czy forma krystaliczna polimeru [78,83,84].

Chityna, tak jak celuloza jest polimerem semikrystalicznym, którego formy polimorficzne różnią się między sobą nie tylko ułożeniem łańcucha polimerowego w ramach komórki elementarnej, ale również ilością i siłą oddziaływań wodorowych wewnątrz- i międzycząsteczkowych [85]. Znane są trzy odmiany krystaliczne chityny:  $\alpha$ ,  $\beta$  oraz  $\gamma$  różniące się między sobą stopniem uwodnienia, rozmiarem komórki elementarnej oraz liczbą makrocząstekek je tworzących [86–88]. Chityna typu  $\alpha$  jest najpowszechniej występującym wariantem tego polisacharydu, można ją spotkać w całej gamie organizmów żywych począwszy od stawonogów przez gąbki, koralowce i grzyby, a na mszywiolach kończąc [13,60,61,63,89].



**Rysunek 10.** Schemat ułożenia łańcuchów polimerowych w poszczególnych formach krystalicznych chityny [90].

Role jakie pełni  $\alpha$ -chityna w tychże organizmach są zróżnicowane, choć najczęściej jest to funkcja usztywniająca i strukturalna (w połączeniu ze skleroproteinami). Łańcuchy polimerowe chityny w przypadku odmiany  $\alpha$  układają się antyrównolegle (rysunek 10), tworząc przy tym warstwową strukturę supramolekularną (o rombowym układzie krystalograficznym) [90]. Dzięki antyparalelnemu ułożeniu łańcuchów polimerowych możliwe jest uformowanie sieci wiązań wodorowych tworzących silne oddziaływania

zarówno w ramach konkretnej warstwy ( $N-H \cdots O=C$ ; rysunek 9) jak i pomiędzy łańcuchami polimerowymi sąsiednich warstw [80,88]. Międzywarstwowe oddziaływania wodorowe układają się wzdłuż osi b komórki elementarnej (wiązania pomiędzy grupami  $-CH_2OH$  sąsiednich łańcuchów) i stabilizują strukturę  $\alpha$ -chityny dzięki czemu jest ona substancją o dużej sztywności i niskiej podatności na pęcznienie, co predysponuje ją do roli materiału strukturalnego w wielu typach organizmów morskich jak i lądowych [80]. Bezwodna chityna typu  $\beta$  występuje rzadziej (głównie w organizmach morskich żyjących na dużych głębokościach). Równoległe ułożenie łańcuchów polimerowych w strukturze  $\beta$ -chityny (jednoskośny układ krystalograficzny) skutkuje brakiem międzywarstwowych oddziaływań wodorowych wzdłuż osi b komórki elementarnej [24,80,87]. Powoduje to zwiększenie odległości pomiędzy poszczególnymi warstwami struktury supramolekularnej i w konsekwencji większą elastyczność w stosunku do  $\alpha$ -chityny. Dzięki tej właściwości  $\beta$ -chityna sprawdza się doskonale jako materiał strukturalny w tkankach usztywniających poddawanych dużym naprężeniom. Głównym źródłem chityny typu  $\beta$  jest *os sepiae*, czyli zmineralizowana struktura wewnętrzna pozyskiwana z głowonogów należących do rzędu *Sepioidea* [62,81,91]. Tabela 1 podaje parametry komórek elementarnych chityny typu  $\alpha$  i  $\beta$  [92]. Analizując rozmiar komórek wzdłuż osi b, można zauważyć znaczne (ponad dwukrotne) zwiększenie odległości pomiędzy makrocząsteczkami co tłumaczy się opisanym wyżej brakiem międzywarstwowych wiązań wodorowych [80,87].

**Tabela 1.** Parametry komórek elementarnych chityny typu  $\alpha$  oraz  $\beta$  [92].

ODMIANA	a / nm	b / nm	c / nm	GRUPA SYMETRII
Typ $\alpha$	0,474	1,886	1,032	$P2_12_12_1$
Typ $\beta$	0,485	0,926	1,038	$P2_1$

Najrzadziej spotykana  $\gamma$ -chityna występuje obok formy  $\alpha$  i przyjmuje się że jest jej pochodną, choć podobnie jak w przypadku  $\beta$ -chityny charakteryzuje się ją jako materiał bardziej elastyczny [88]. W tej formie allomorficznej występuje układ dwóch równoległych ułożonych obok siebie makrocząsteczek na przemian z jedną antyrównoległą co również zwiększa podatność  $\gamma$ -chityny na pęcznienie [80]. Z racji trudnego dostępu do źródeł natywnej  $\gamma$ -chityny oraz wątpliwości co do faktycznej odrębności tej formy allomorficznej od formy  $\alpha$ , jej właściwości fizykochemiczne są relatywnie słabo zbadane. Chitynę typu  $\gamma$  można wyizolować z takich źródeł jak poczwarki chrząszczy z rodzaju *Ptinus* bądź kokon ły z gatunku *Orygia dubia* [93].

#### **1.2.2.4. Zastosowanie**

Chityna jako nietoksyczny biopolimer o wysokiej biogodności znajduje się głównie w centrum zainteresowania nauk medycznych. Mimo ograniczonej rozpuszczalności w układach wodnych, trwają intensywne prace badawcze nad wykorzystaniem chityny jako matrycy w hydrożelowych opatrunkach przyspieszających gojenie ran czy jako nośnika inteligentnych systemów dostarczania leków [74,94]. Ponadto, dzięki dużej kompatybilności z tkankami organizmów żywych chityna stanowi atrakcyjny materiał bazowy w inżynierii tkankowej [95]. Antybakteryjne i antygrzybicze właściwości tego biopolimeru są wykorzystywane w farmacji przy komponowaniu preparatów zapobiegających lub leczących choroby grzybicze skóry [96].

Głównym czynnikiem ograniczającym wykorzystanie chityny na szeroką skalę w innych dziedzinach przemysłu są trudności związane z jej przetwarzaniem w bardziej praktyczne formy użytkowe. Dlatego też pomimo wysiłków naukowców natywna chityna w swojej niezdeacetylowanej formie przede wszystkim stanowi bazę surowcową do produkcji chitozanu (jej bardziej reaktywnej i łatwiejszej w obróbce pochodnej) [80]. Jednakże ostatnie postępy w dziedzinie „zielonych” rozpuszczalników, takich jak ciecze jonowe czy rozpuszczalniki głęboko eutektyczne pozwalają na coraz częstsze i co ważne wydajniejsze zastosowanie niezdeacetylowanej formy chityny w przypadkach procesów wymagających podejścia wielkoskalowego. Dziedzinami, które chętnie zaadaptowały nowoczesne podejście do przetwarzania chityny są między innymi techniki separacji i elektrochemia [59,97,98]. W przypadku zastosowania w elektrochemii, chitynę można spotkać głównie w urządzeniach elektrochemicznych (sensorach czy kondensatorach elektrochemicznych) gdzie zazwyczaj jest stosowana jako alternatywa dla polimerów syntetycznych i pełni rolę matrycy dla elektrolitów hydrożelowych [59,97,99].

#### **1.2.3. Chitozan**

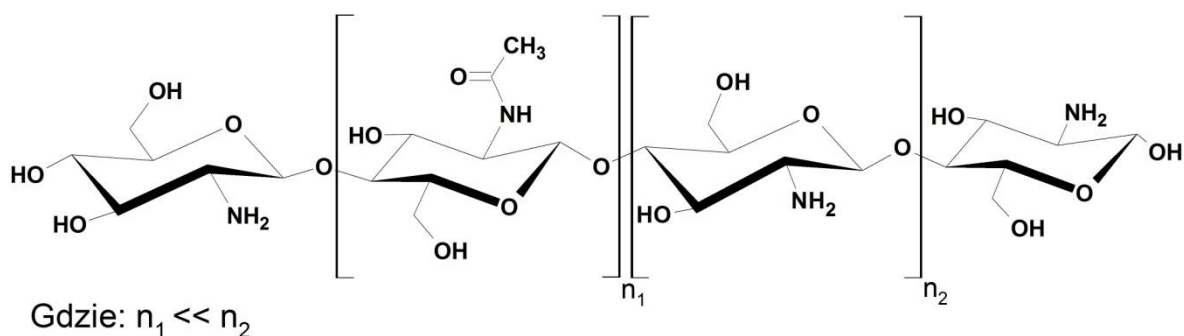
W celu uproszczenia procesów przetwarzania chityny i eliminacji z nich nierzadko szkodliwych bądź uciążliwych w stosowaniu rozpuszczalników, biopolimer ten poddaje się chemicznej modyfikacji polegającej na alkalicznej hydrolizie grup acetyloaminowych w łańcuchu polimerowym. Uzyskana w tym procesie pochodna chityny nosi miano chitozanu i dzięki zmniejszeniu stopnia acetylacji wykazuje lepszą rozpuszczalność w szerszym zakresie mniej agresywnych mediów niż polimer wyjściowy [100].

Umowna granica między chityną a chitozanem to DA o wartości 0,50. Jednakże należy zwrócić uwagę, iż na rozpuszczalność chityny/chitozanu wpływają również inne

czynniki, takie jak: źródło pozyskania, rozdrobnienie, masa cząsteczkowa czy forma krystaliczna polimeru. W związku z tym wydaje się, iż poprawniej jest uznawać za chitozan, chitynę o stopniu acetylacji pozwalającym na jej rozpuszczalność w nisko stężonych kwasach organicznych [78,80,101].

### 1.2.3.1. Struktura łańcucha polimerowego

Łańcuch polimerowy chitozanu zbudowany jest podobnie jak w przypadku natywnej chityny z merów N-acetyl-D-glukozaminowych oraz  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych (rysunek 11) [24]. Proces zasadowej deacetylacji, któremu poddawana jest chityna w celu uzyskania chitozanu powoduje hydrolizę większości grup acetyloaminowych w łańcuchu polimeru co prowadzi do swoistego odwrócenia stosunku zawartości poszczególnych merów w odniesieniu do polimeru wyjściowego. Tak więc w strukturze chitozanu dominują zdeacetylowane mery  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowe, natomiast pozostałe po niepełnym procesie deaceylacji mery N-acetyl-D-glukozaminowe stanowią mniejszość. Udział tych pierwszych determinowany jest przez parametry zastosowane podczas procesu deacetylacji i waha się w zakresie od 55 do 99 % [80].



**Rysunek 11.** Struktura łańcucha polimerowego chitozanu [24].

Dzięki zmianom jedynie w składzie chemicznym merów topologia łańcucha polimerowego chitozanu nie zmienia się znacznie w stosunku do prekursora. Chitozan tak jak chityna wciąż jest kopolimerem statystycznym, jednakże deacetylacja może prowadzić do przebudowy sieci wiązań wodorowych wewnątrz- i międzycząsteczkowych w związku z czym konformacja łańcucha polimerowego i stopień krystaliczności polisacharydu silnie zależą od jego stopnia deacetylacji [102].

### 1.2.3.2. Preparatyka

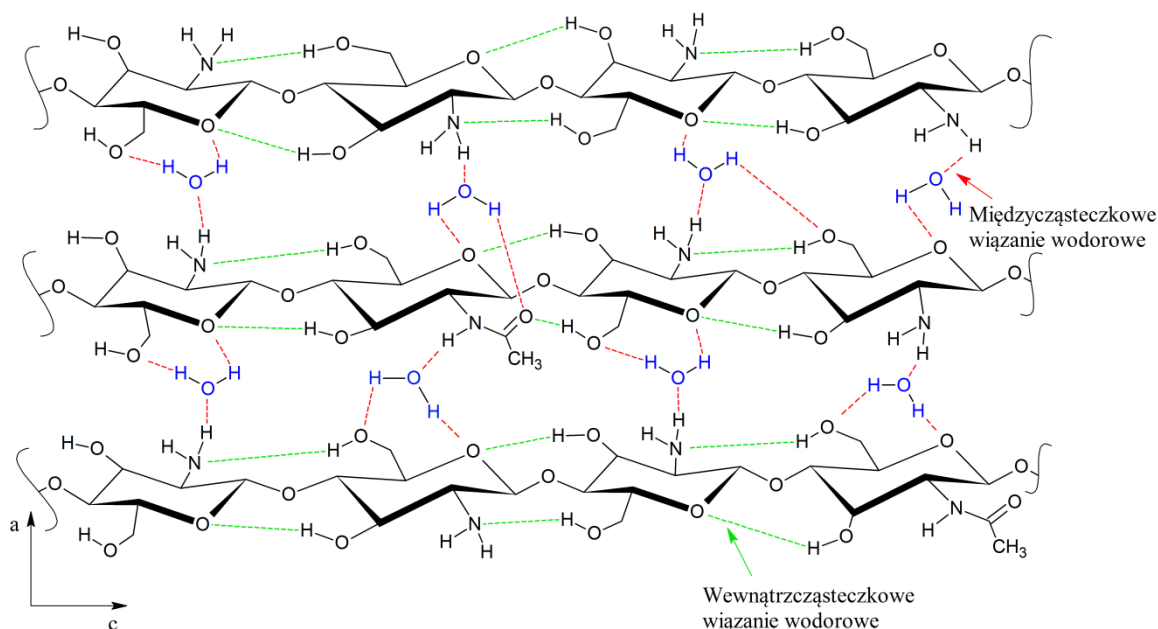
Preparatyka chitozanu na skalę przemysłową prowadzona jest w procesie heterogenicznej zasadowej deacetylacji chityny. Jako surowiec wyjściowy stosuje się najczęściej  $\alpha$ -chitynę pozyskaną z morskich stawonogów, których pancerzyki stanowią zazwyczaj trudno utylizowalny odpad przemysłu spożywczego [103]. Już samo przygotowanie surowca do produkcji chitozanu jest procesem czasochłonnym i wymagającym dużego nakładu chemikaliów, gdyż aby uzyskać chitynę o wysokiej czystości i wysokiej masie cząsteczkowej należy przeprowadzić kilkietapowy proces izolacji polegający na oczyszczeniu pancerzyków stawonogów z zanieczyszczeń i pozostałości białkowych, demineralizacji i dekoloryzacji [63]. Tak przygotowaną chitynę poddaje się działaniu stężonych alkaliów (najczęściej NaOH) w środowisku wodnym przy jednoczesnym podwyższeniu temperatury przez kilka godzin [104]. Należy zaznaczyć, iż ilość grup acetyloaminowych, które ulegają hydrolizie podobnie jak masa cząsteczkowa polimeru silnie zależą od zastosowanych parametrów procesu, a w zależności od zaplanowanej jakości produktu mogą być stosowane różne stężenia, temperatury czy czasy trwania procesu [105,106,107]. Samo ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej może odbywać się w sposób tradycyjny bądź z wykorzystaniem mikrofal [108]. Ciekawą alternatywę dla metody chemicznej deacetylacji chityny może stanowić proces wspomagany elektrochemicznie [109]. Jednakże niezależnie od zastosowanej modyfikacji i optymalizacji czasu procesu, agresywne środowisko powoduje, iż trudno jest otrzymać produkt będący jednocześnie polimerem o niskim stopniu acetylacji jak i wysokiej masie cząsteczkowej.

Pewną alternatywę dla wyżej opisanego procesu może stanowić metoda enzymatycznej deacetylacji chityny, gdzie deacetylaza chityny hydrolizuje grupy acetyloaminowe [110]. Proces ten przebiega w znacznie łagodniejszym środowisku i pozwala na uzyskanie chitozanu o relatywnie niskiej polidispersyjności masy cząsteczkowej. Wadą tego rozwiązania jest jednak długi czas procesu oraz niski stopień konwersji chityny do chitozanu [111].

### 1.2.3.3. Właściwości fizykochemiczne

Chitozan w czystej postaci występuje najczęściej w formie bladożółtych bądź szarych płatków bez smaku i zapachu. Mimo że skład chemiczny łańcucha polimerowego chitozanu jest zbliżony do chitynowego prekursora, to wzrost ogólnego udziału merów  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych w strukturze makrocząsteczki skutkuje znacznymi

zakłóceniami i przebudową sieci wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (rysunek 12) [23,112]. Istotne zmiany w oddziaływaniach pomiędzy łańcuchami polimerowymi oraz obecność w nich zwiększonej ilości bardziej reaktywnych grup aminowych powodują, iż właściwości fizykochemiczne chitozanu są wyraźnie odmienne od chityny co ma znaczny wpływ na potencjalne zastosowania tego polisacharydu.



**Rysunek 12.** Uproszczony schemat sieci między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych chitozanu [23,112].

Podobnie jak w przypadku chityny jedną z najważniejszych cech chitozanu determinującą większość jego właściwości fizykochemicznych jest zawartość i rozkład grup acetyloaminowych/aminowych w łańcuchu polimerowym [78,100,101,105]. Zmiana stosunku ilości merów N-acetyl-D-glukozaminowych do merów  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych na korzyść reszt zdeacetylowanych powoduje, iż stosowanie w przypadku chitozanu parametru DA (równanie 1) staje się niepraktyczne. W związku z tym większość publikacji opisujących właściwości fizykochemiczne chitozanu posługuje się analogicznym do DA stopniem deacetylacji (DD) [113]. Parametr ten definiuje się jako stosunek ilości merów  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych do sumarycznej ilości wszystkich merów ( $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminy i N-acetyl-D-glukozaminy) budujących dany łańcuch polimerowy, co można przedstawić równaniem (równanie 2) [114]:

$$DD = \frac{N_{NH_2}}{N_{NH_2} + N_{NHCOCH_3}} \quad (2)$$

gdzie:

$DD$  – stopień deacetylacji,

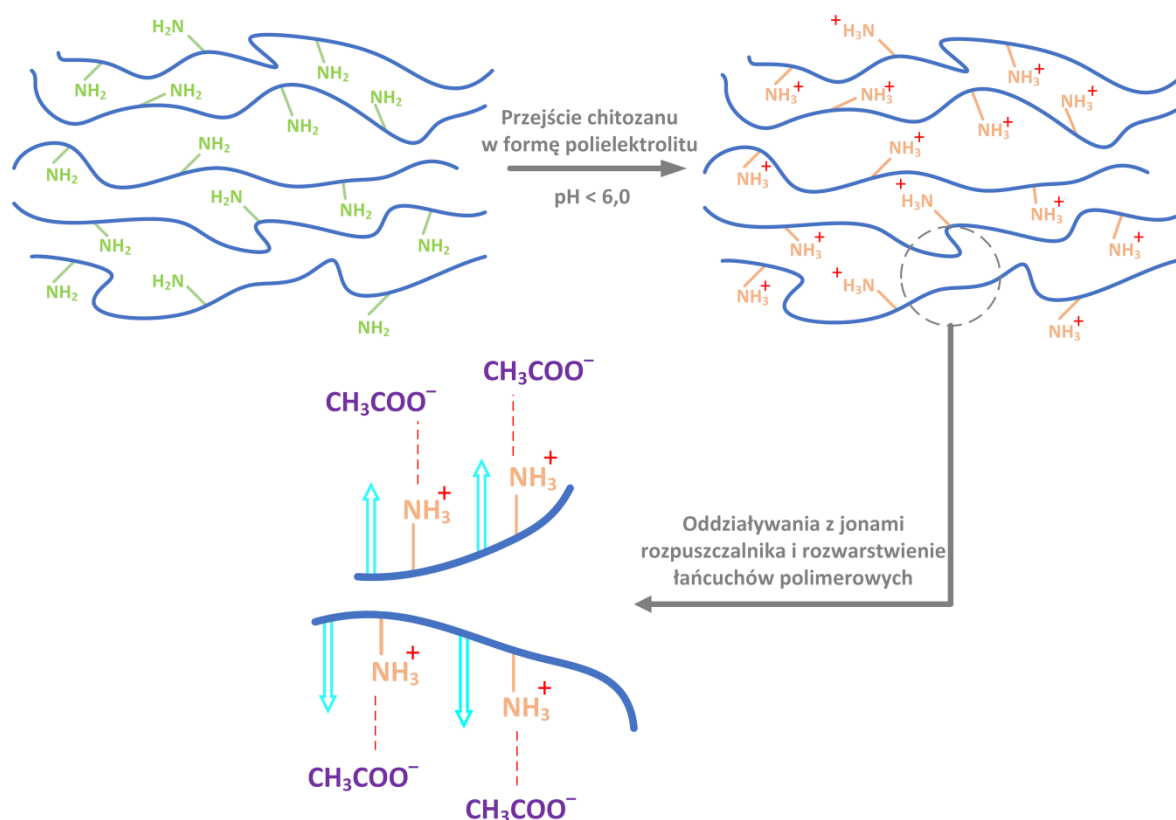
$N_{NH_2}$  – liczba merów  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych,

$N_{NHCOCH_3}$  – liczba merów N-acetyl-D-glukozaminowych.

Wartość  $DD$  zależy głównie od zastosowanej metody oraz warunków procesu deacetylacji chityny [80,107,106,109]. W przypadku heterogenicznej alkalicznej hydrolizy grup acetyloaminowych najistotniejszymi zmiennymi są stężenie zasady oraz czas trwania procesu, których zwiększenie/wydłużenie podnosi stopień konwersji do grup aminowych [115,116]. Choć granica między chityną a chitozaniem nie jest jednoznacznie określona i ma na nią wpływ wiele czynników to tak jak w przypadku  $DA$  przyjmuje się, że  $DD$  o wartości 0,50 jest wartością przejścia chityna/chitozan, natomiast sam chitozan najczęściej charakteryzują wartości  $DD$  w zakresie od 0,60 do 0,99 [117,118]. Wraz ze wzrostem wartości  $DD$  polepsza się rozpuszczalność chitozanu w nisko stężonych wodnych roztworach kwasów organicznych oraz reaktywność łańcucha polimerowego podczas modyfikacji chemicznych [113].

Analizując rozpuszczalność chitozanu w odniesieniu do jego chitynowego prekursora okazuje się, iż ten polisacharyd dzięki zmianom w strukturze chemicznej łańcuchów polimerowych wykazuje lepszą rozpuszczalność w szerszej gamie mniej uciążliwych dla środowiska rozpuszczalników. Należy jednak zaznaczyć, że hydroliza grup acetyloaminowych nie jest stuprocentowym remedium na problem ograniczonej rozpuszczalności chityny i sam chitozan, choć łatwiejszy w przetwarzaniu to zachowuje charakter strukturalny swego prekursora, a jego rozpuszczalność podlega pewnym ograniczeniom. Chitozan tak jak chityna jest nierozpuszczalny w popularnych rozpuszczalnikach organicznych, alkaliach oraz stężonych kwasach mineralnych [92]. W wodzie płatki niemodyfikowanego chemicznie chitozanu tworzą zawiesinę i jedynie pęcznią, co jest spowodowane wciąż silnymi choć już nie występującymi bezpośrednio pomiędzy łańcuchami polimeru wiązaniami wodorowymi (rysunek 12) [23,112]. Oddziaływania te przeorganizowane w procesie deacetylacji i ułożone pomiędzy grupami funkcyjnymi chitozanu a cząsteczkami wody umiejscowionymi pomiędzy poszczególnymi warstwami polimeru skutecznie uniemożliwiają hydratację łańcuchów polimerowych [23,112]. Jednak w przeciwieństwie do chityny, chitozan (w swej

uwodnionej formie) jest rozpuszczalny w rozcieńczonych jednoprotonowych kwasach mineralnych oraz organicznych [119]. Mechanizm rozpuszczania chitozanu w tych mediach związany jest z obecnością w strukturze jego łańcucha polimerowego pierwszorzędowych grup aminowych powstałych podczas procesu deacetylacji (rysunek 13) [113].



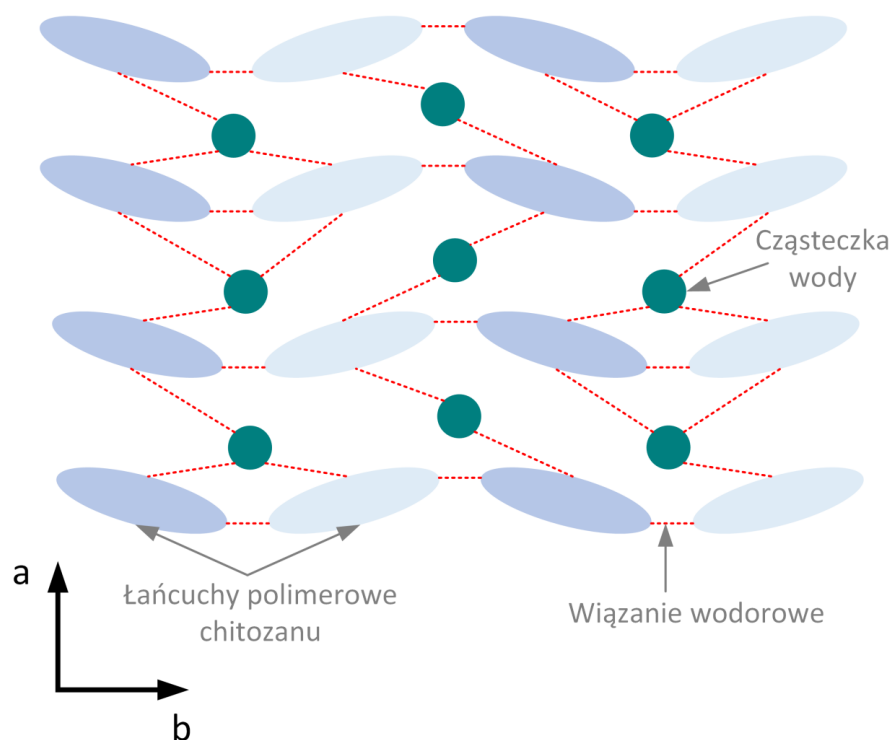
**Rysunek 13.** Schemat procesu rozpuszczania chitozanu w niskostężonym kwasie etanowym [113].

Grupy aminowe nadają makrocząsteczce chitozanu charakter mocnej zasady, która pod wpływem nisko stężonych kwasów organicznych łatwo ulega jonizacji i w formie sprotonowanej stanowi polielektrolit kationowy wrażliwy na oddziaływania elektrostatyczne z anionami rozpuszczalnika. Taka swoista aktywacja łańcucha polimerowego chitozanu do formy polielektrolitu jest niezbędna aby zapoczątkować proces rozpuszczania i przebiega w środowisku kwaśnym o pH < 6,0, powyżej tej wartości przy pH w zakresie 6,0 – 6,5 grupy aminowe ulegają deprotonowaniu i chitozan traci zdolność do rozpuszczania się w układzie wodnym [119,120]. Po uformowaniu polielektrolitu oddziaływania jednowartościowych anionów rozpuszczalnika ze zjonizowanymi grupami aminowymi chitozanu powodują rozluźnienie uporządkowanych struktur tworzonych przez łańcuchy polimerowe oraz zerwanie utrzymywanych do tej pory



wiązań wodorowych i przejście polimeru do roztworu. Rozpuszczalność chitozanu zależna jest w największym stopniu od wartości DD, choć pewną rolę dogrywa również dystrybucja merów  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych wzdłuż łańcucha polimerowego oraz masa cząsteczkowa polimeru [113,121,122]. Wraz ze wzrostem ilości grup aminowych chitozanu wzrasta jego rozpuszczalność, natomiast równomierne rozłożenie tychże grup wzdłuż łańcucha polimeru powoduje ujednoczenie oddziaływań wodorowych w cząsteczce co ułatwia protonowanie i pozwala na uformowanie stabilniejszej formy polielektrolitu [123]. Istotnym z punktu widzenia mechanizmu rozpuszczania jest również rodzaj użytego jako rozpuszczalnik kwasu. Kwasy wieloprotonowe charakteryzują się zdolnością do tworzenia jonowych mostków pomiędzy łańcuchami polimerowymi chitozanu i mogą być odpowiedzialne za swoiste „sieciowanie” polimeru, natomiast jednoprotone kwasy mineralne (nawet w niskich stężeniach) mogą powodować degradację makrocząstek chitozanu [113].

Chitozan podobnie jak i swój prekursor jest polimerem semikrystalicznym [124]. Jednakże polimorfizm chitozanu przybiera dużo bardziej zróżnicowane formy niż w przypadku chityny, a możliwość łatwego rozpuszczania i rekrystalizacji z roztworów wodnych sprawia, że każdy materiał chitozanowy w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, modyfikacji i warunków wytwarzania charakteryzuje się inną strukturą krystaliczną [112,125]. Można jednak wyróżnić dwie formy krystaliczne, będące odmianami chitozanu wytworzonego *in situ* z  $\alpha$ -chityny [125–127]. Pierwszą z nich jest Tendon, uwodniona forma krystaliczna, w której pomiędzy warstwy polimeru uformowane z antyrównoległe biegnących i helikalnie skręconych łańcuchów wkomponowane są cząsteczki wody (rysunek 14) [125,126]. Tendon jest najczęściej występującym polimorfem chitozanu i dzięki zwiększonym przez cząsteczki wody odległościom pomiędzy warstwami ułożonymi prostopadle do osi a komórki elementarnej jest relatywnie dobrze rozpuszczalny. Należy zwrócić uwagę, iż wszystkie odmiany krystaliczne chitozanu rozpuszczalne w charakterystycznych dla tego polimeru układach rozpuszczalników, są formami uwodnionymi.



**Rysunek 14.** Schemat oddziaływań wodorowych w strukturze krystalicznej uwodnionego chitozanu (Tendon) [125,126].

Oznacza to, że w strukturze między innymi Tendonu bezpośrednie wiązania wodorowe pomiędzy łańcuchami polimerowymi występują tylko wzdłuż osi b komórki elementarnej zapewniając integralność konkretnej warstwy polimerowej. Natomiast pomiędzy poszczególnymi warstwami (wzdłuż osi a komórki elementarnej) brak jest bezpośrednich wiązań wodorowych pomiędzy sąsiadującymi warstwami polimeru, a układ taki jest stabilizowany przez pośrednie oddziaływania pomiędzy grupami funkcyjnymi chitozanu a cząsteczkami wody umiejscowionymi pomiędzy poszczególnymi płaszczyznami [126]. Drugą istotną formą polimorficzną chitozanu jest Annealed [127]. Jest to forma bezwodna, którą można otrzymać przez obróbkę chitozanu w wysokiej temperaturze ( $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [128]. Odmiana ta jest nierozpuszczalna w wodnych roztworach kwasów organicznych i w porównaniu z formą uwodnioną charakteryzuje się niższą reaktywnością [125,127,128]. Spowodowane jest to usunięciem ze struktury krystalicznej cząsteczek wody i utworzeniem silnych oddziaływań wodorowych bezpośrednio pomiędzy poszczególnymi warstwami polimerowymi (wzdłuż osi a komórki elementarnej) [127,128].

#### 1.2.3.4. Zastosowanie

Szereg cech chitozanu będących wynikiem zarówno jego biologicznej genezy, jak i chemicznych modyfikacji łańcucha polimerowego, wpływa znacząco na zakres stosowalności tego polisacharydu w porównaniu do natywnej chityny. Łącząc w sobie cechy charakterystyczne dla polimeru pochodzenia naturalnego (brak toksyczności, wysoka biogodność czy właściwości antymikrobiałne) oraz właściwości będące wynikiem chemicznej modyfikacji łańcucha polimerowego w procesie hydrolizy grup acetyloaminowych (dobra rozpuszczalność w nisko stężonych kwasach organicznych, szeroka możliwość dalszej chemicznej modyfikacji czy zdolność do tworzenia hydrożeli), chitozan stał się obiektem obszernych i wnikliwych badań [23,92,104]. Duże zainteresowanie chitozanem świata naukowego przyniosło w konsekwencji wiele praktycznych zastosowań tego polisacharydu w całej gamie zróżnicowanych dziedzin od rolnictwa i przemysłu spożywczego zaczynając, poprzez ochronę środowiska i techniki separacji, a na medycynie kończąc [30,37,26,28,29,32,129,130].

Największą popularność chitozan zdobył w naukach medycznych, gdzie ma podobne zastosowanie do chityny lecz dzięki stosunkowo łatwemu przetwórstwu do docelowych form użytkowych jest stosowany na zdecydowanie większą skalę. Chitozan wykorzystuje się głównie jako składnik opatrunków przyspieszających gojenie ran powierzchniowych, gdzie w połączeniu z innymi biopolimerami (np. alginianem sodu) nakładany jest na ranę w formie hydrożelu pozwalając na utrzymanie odpowiedniej wilgotności i działając jednocześnie antyseptycznie [26]. Innym obszarem zastosowania chitozanu jest inżynieria tkankowa gdzie dzięki swojej biokompatybilności i elastyczności stanowi idealny materiał bazowy do konstrukcji matryc wspierających regenerację kości, tkanki chrzęstnej czy skóry [131]. W formie nanocząsteczkowej chitozan stosowany jest także jako element inteligentnych systemów rozprowadzania leków w organizmie, gdzie zazwyczaj w formie zmodyfikowanej chemicznie otoczki lub jako nośnik substancji aktywnej wspomaga kontrolowane działanie farmaceutyku [28,32].

W ujęciu elektrochemicznym chitozan jest znacznie częściej stosowanym materiałem niż chityna. Zdolność do formowania żeli oraz półprzepuszczalnych membran sprawia, że chitozan często stanowi komponent w konstrukcji niskotemperaturowych ogniw paliwowych, sensorów czy kondensatorów elektrochemicznych.

Mechaniczna i chemiczna trwałość w agresywnym środowisku, duża możliwość modyfikacji chemicznej podnoszącej przewodnictwo jonowe oraz niski koszt powodują, iż chitozan można najczęściej spotkać w ogniwach z polimerową membraną jonowymienną

(PEMFC), gdzie spełnia rolę matrycy polimerowej do formowania kompozytowych membran protonowymiennych [132]. W ogniwach paliwowych zasilanych bezpośrednio metanolem (DMFC) chitozan spełnia podobną funkcję jak w ogniwach PEMFC [133]. Oprócz wysokiego przewodnictwa protonowego membrany na bazie chitozanu charakteryzuje wyższa niż syntetyczne odpowiedniki barierowość względem metanolu co z kolei pozwala na poprawę osiągnięć urządzenia [133]. W alkalicznych ogniwach paliwowych również stosuje się elektrolity polimerowe na bazie chitozanu [134]. Są to najczęściej membrany zmodyfikowane czwartorzędowymi solami amoniowymi i usieciowane (przy pomocy aldehydu glutarowego lub epichlorohydryny), stanowiące matrycę dla fazy rozproszonej w postaci wodorotlenku potasu [134].

W kondensatorach elektrochemicznych chitozan najczęściej stosowany jest jako elektrolit żelowy lub stały elektrolit polimerowy [135,136]. Zarówno elektrolity hydrożelowe/żelowe jak i stałe elektrolity polimerowe na bazie chitozanu charakteryzują się wysoką porowatością, dobrą zwilżalnością oraz chemiczną odpornością w stosunku do większości stosowanych ciekłych elektrolitów [135,136]. Ich wadą jest duży stopień pęcznienia chitozanu, co można jednak wyeliminować po przez modyfikację materiału matrycy chitozanowej czynnikami sieciującymi [38]. Wpływ czynnika sieciującego na właściwości fizykochemiczne hydrożelowego elektrolitu na bazie chitozanu jest przedmiotem niniejszej dysertacji.

W sensorach elektrochemicznych chitozan spełnia najczęściej rolę modyfikatora powierzchni elektrody czujnikowej [137]. Osadzony na powierzchni elektrody i dodatkowo zmodyfikowany powierzchniowo w kierunku specyficznego powinowactwa do substancji wykrywanej pozwala na wykrycie obecności takich związków jak DNA, przeciwciała lub enzymy [138]. W takich bioelektrochemicznych sensorach chitozan stosowany jest najczęściej w formie ciągłych filmów pokrywających elektrody lub nanocząstek wzmacniających sygnał detekcji danej substancji [137,138].

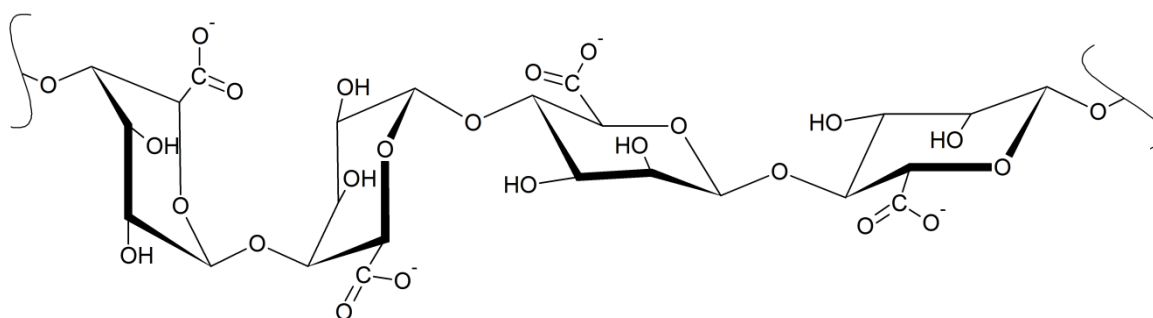
#### **1.2.4. Alginiany**

Alginiany (kwas alginowy i jego sole) są powszechnie występującymi w środowisku naturalnym polisacharydami o charakterze anionowym [37]. Występują głównie w ścianach komórkowych wodorostów oraz niektórych gatunków bakterii [2,21]. Kwas alginowy jest syntezowany głównie przez glony (np. *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* czy *Macrocystis pyrifera*) oraz niektóre szczepy bakterii z gatunków *Azotobacter* i *Pseudomonas* [37,139]. Wytwarzany w komórkach żywych,

wykorzystywany jest w formie soli jako element budulcowy ściany komórkowej nadający jej odporność mechaniczną i elastyczność [140].

#### 1.2.4.1. Struktura łańcucha polimerowego

Kwas alginowy jest naturalnym heteropolisacharydem, którego łańcuch polimerowy składa się z połączonych liniowo merów kwasu  $\beta$ -D-mannurowego oraz kwasu  $\alpha$ -L-guluronowego [140]. Strukturę chemiczną łańcucha kwasu alginowego w formie zdysocjowanej przedstawiono na poniższym rysunku (rysunek 15) [140].



**Rysunek 15.** Struktura łańcucha polimerowego kwasu alginowego w formie zdysocjowanej [140].

W łańcuchu polimerowym występują wiązania 1,4-glikozydowe w formie  $\beta$  między merami kwasu  $\beta$ -D-mannurowego (M) oraz w formie  $\alpha$  między merami kwasu  $\alpha$ -L-guluronowego (G) [37,140]. Kwas alginowy jako kopolimer multiblokowy przedstawia konfigurację występujących statystycznie bloków o zmieniających się w szerokim zakresie składzie i sekwencji. Homopolimerowe bloki zbudowane z merów M lub G rozdzielone są krótkimi statystycznymi heteropolimerowymi blokami MG (rysunek 16) [37,140]. Długość i sekwencje występowania poszczególnych bloków oraz masa cząsteczkowa polimeru zależą od rodzaju alg i obszaru z jakiego zostały pozyskane.



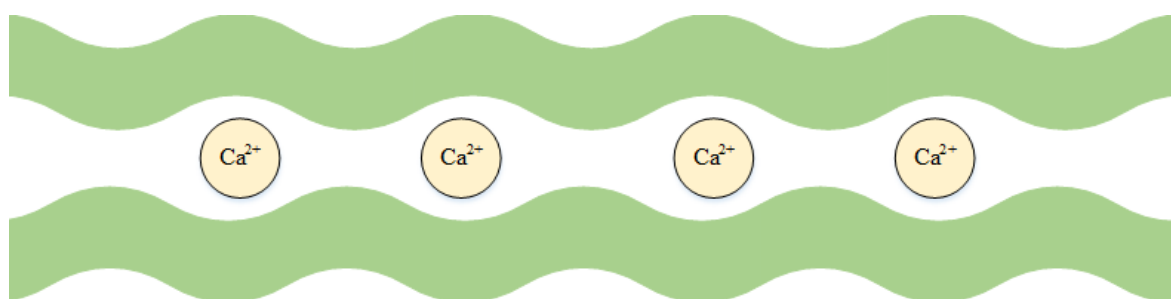
**Rysunek 16.** Schemat struktury stereoregularnej kwasu alginowego [37,140].

#### 1.2.4.2. Właściwości fizykochemiczne

Alginiiny w stanie stałym są bezbarwną substancją bez smaku i zapachu. Kwas alginowy i jego sole to polisacharydy o liniowej budowie, zawierające w łańcuchu głównym liczne grupy karboksylowe, które mogą być zobojętnione jonami jedno lub

dwuwartościowymi ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  czy  $\text{Ba}^{2+}$ ). Właściwości alginianów silnie zależą od stosunku ilości bloków M/G w makrocząsteczce, który z kolei definiowany jest przez gatunek brunatnic jaki został wykorzystany w procesie preparatyki.

Jedną z ważniejszych cech alginianów jest zdolność do wiązania wielowartościowych kationów w blokach reszt kwasu  $\alpha$ -L-guluronowego czego następstwem jest wytworzenie hydrożelu. Możliwe jest zamknięcie jonu w przestrzeni pomiędzy sąsiednimi merami w wyniku czego zostaje wytworzona struktura zwana „egg-box” (rysunek 17) [141]. Struktura ta powstaje pomiędzy ułożonymi równoległe do siebie blokami guluronowymi należącymi do dwóch różnych łańcuchów polimerowych [141].



**Rysunek 17.** Struktura „egg-box” w obszarze bloków reszt kwasu  $\alpha$ -L-guluronowego [141].

Kwas alginowy, w którym grupy karboksylowe są w formie protonowej jest związkem nierozpuszczalnym zarówno w układach wodnych jak i organicznych rozpuszczalnikach [37,140]. Jednakże jego sole wykazują zróżnicowaną rozpuszczalność w wodzie, która zależy od kilku parametrów takich jak: pH zastosowanego układu, siły jonowej rozpuszczalnika czy rodzaju jonów zobojętniających grupy karboksylowe. Dla uzyskania układu rozpuszczalnikowego pozwalającego na przejście alginianu do roztworu kluczowym jest zapewnienie odpowiedniego pH, w którym grupy karboksylowe będą trwale w formie anionowej [37,140]. Z kolei zmiana siły jonowej rozpuszczalnika wpływa na konformację i skłębienie makrocząsteczek i również ma znaczny wpływ na parametr rozpuszczalności. Z uwagi na możliwość tworzenia struktury „egg-box” i żelowanie sole kwasu alginowego zawierające kationy wielowartościowe ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  czy  $\text{Ba}^{2+}$ ) są nierozpuszczalne w układach wodnych. Również w wypadku obecności takich jonów w samym układzie rozpuszczalnikowym możliwe jest zmniejszenie rozpuszczalności soli metali jednowartościowych (np. alginianu sodu) [37,140]. W układach organicznych alginiany rozpuszczają się tylko w formie soli tetrabutylamoniumowej. W poniższej tabeli

podano rozpuszczalność różnych form alginianów w popularniejszych układach (tabela 2) [140].

**Tabela 2.** Rozpuszczalność alginianów w układach wodnych i organicznych [140].

Układ	H <sub>2</sub> O	DMAc	DMF	DMAc/ TBAF	DMF/ TBAF	DMSO/ TBAF
<b>Kwas alginowy</b>	–	–	–	–	–	–
<b>Alginian sodu</b>	+	–	–	–	–	–
<b>Alginian/TBA</b>	+	–	–	+	+	+

(+) całkowita rozpuszczalność, (–) rozpuszczalność częściowa lub brak

Biodegradacja alginianów zależna jest od formy w jakiej zostały zastosowane. Hydrożele z niezmodyfikowanych naturalnych alginianów (np. alginian wapnia) wykazują dobrą stabilność w roztworach wodnych. Alginiany są nieprzyswajalne przez ssaki, jednakże hydrożele uformowane z alginianu usieciowanego jonami dwuwartościowymi mogą ulegać roztwarzaniu na drodze wymiany jonowej na kationy jednowartościowe obecne w otoczeniu [37]. Dodatkowo alginiany o przeznaczeniu farmaceutycznym modyfikuje się poddając łańcuchy polimeru częściowej oksydacji (najczęściej nadjodanem sodu) co ułatwia degradację pod wpływem czynników fizjologicznych [25].

#### 1.2.4.3. Zastosowanie

Alginiany stosowane są na szeroką skalę w biotechnologii oraz w medycynie. W farmaceutyce spełniają rolę środka zagęszczającego, żelującego oraz stabilizującego głównie jako element układów dostarczających leki podawane doustnie [25,142]. W formie jonowo zmodyfikowanych, nanoporowatych hydrożeli stosowane są jako matryca transportująca leki o małej masie cząsteczkowej [142]. Różnorodne modyfikacje pozwalają na zastosowanie alginianów przy miejscowym i stopniowym uwalnianiu leku. Innym medycznym zastosowaniem są opatrunki przyspieszające gojenie ran powierzchniowych, gdzie hydrożele alginianowo-chitozanowe spełniają rolę biozgodnej warstwy utrzymującej odpowiednie antyseptyczne środowisko stanowiąc barierę dla mikroorganizmów jednocześnie zapewniając odpowiednią wentylację [142].

Biozgodność oraz trwałość alginianów w środowisku wodnym pozwala na zastosowanie ich w biotechnologii jako hydrożele immobilizujące mikroorganizmy [143]. Enkapsulacja komórek organizmów procesowych pozwala na zwiększenie odporności na

czynniki mechaniczne oraz zapewnia ich odpowiednią dyspersję, a jednocześnie dzięki porowatości takich układów możliwe jest swobodne wydzielanie metabolitów do przestrzeni bioreaktora.

Alginiany stosowane są również w konstrukcji urządzeń elektrochemicznych, głównie jako hydrożelowy materiał wykorzystywany do produkcji membran i żelowych/hydrożelowych elektrolitów. W ogniwach paliwowych zasilanych bezpośrednio metanolem (DMFC) stosuje się hybrydowe membrany alginianowo/chitozanowe, zapewniające wysokie przewodnictwo jonowe oraz dobrą barierowość względem metanolu [144]. W kondensatorach elektrochemicznych oraz ogniwach litowo-jonowych hydrożele alginianowe znajdują zastosowanie jako spoiwo elektrod [145,146]. Ponadto alginiany zmodyfikowane cieczami jonowymi mogą być wykorzystywane jako pseudostałe elektrolity polimerowe w kondensatorach podwójnej warstwy elektrycznej [147]. Najczęściej jednak alginiany wykorzystywane są w biosensorach elektrochemicznych gdzie stanowią modyfikator powierzchni elektrody czujnikowej [148,149].



## **2. FORMOWANIE I MODYFIKACJA CHEMICZNA MEMBRAN POLISACHARYDOWYCH**

Pomimo ograniczonej rozpuszczalności w układach wodnych polisacharydy pochodzenia naturalnego posiadają nieoceniony potencjał membranotwórczy. Ze względu na specyficzny zbiór właściwości takich jak m. in.: biodegradowalność, nietoksyczność czy łatwość modyfikacji są one traktowane jako rzeczywista alternatywa dla polimerów syntetycznych stosowanych jako materiały membranowe [22,26,38,39,54,55,59,97,103,112,130,132,135,136,144]. Ponadto hydrofilowy charakter niemodyfikowanych membran polisacharydowych, w przypadku stosowania ich w kontakcie z roztworami wodnymi powoduje, iż przechodzą one w formę hydrożelu, a woda wnika w wolne przestrzenie międzycząsteczkowe polisacharydu powoduje pęcznienie biopolimeru i znaczne zwiększenie jego objętości [35,150,151].

Obecność w strukturze łańcuchów polimerowych polisacharydów wielu reaktywnych grup funkcyjnych, umożliwia poddanie ich modyfikacji chemicznej w celu uzyskania membran o specyficznych właściwościach. Takie działania mają najczęściej na celu zwiększenie wytrzymałości mechanicznej lub/i stabilności chemicznej oraz nadanie membranie specyficznego powinowactwa do określonej grupy związków [54,103,112].

### **2.1. Membrany na bazie celulozy**

Membrany na bazie celulozy cechują się wysoką odpornością na czynniki chemiczne, biogodnością oraz zdolnością do tworzenia hydrożeli co predysponuje je do wykorzystania w medycynie, równocześnie jednak charakteryzują się one niską wytrzymałością mechaniczną [54,152–154]. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność celulozy w układach wodnych, najczęściej polisacharyd ten stosuje się w formie zmodyfikowanej chemicznie lub jako składnik membran kompozytowych gdzie celuloza stanowi matrycę dla fazy wzmacniającej [57,155,156].

#### **2.1.1. Formowanie membran celulozowych**

Brak dostatecznej rozpuszczalności celulozy w układach wodnych znacznie utrudnia jej przetwarzanie w formy użytkowe. Jako rozwiązanie tego problemu w produkcji membran na skalę przemysłową, najczęściej rezygnuje się ze stosowania natywnej celulozy na rzecz jej lepiej rozpuszczalnych form zmodyfikowanych np.: octanu celulozy czy karboksymetylocelulozy [155,156]. Jednakże pomimo wyraźnych zalet jakie niesie

z sobą zastosowanie zmodyfikowanych form biopolimeru, możliwość uproszczenia procesu o nierzadko czaso- i energochłonny etap modyfikacji powoduje, iż przetwarzanie natywnej celulozy wciąż jest istotnym polem do rozwoju. Formowanie membran celulozowych odbywa się najczęściej jedną z dwóch metod: koagulacji z roztworu lub elektroprzędzenia włókien. Zastosowanie konkretnej metody zależy głównie od doboru rozpuszczalnika natywnej celulozy, który ma również znaczący wpływ na jakość oraz właściwości otrzymanych membran [154,157].

Formowanie metodą koagulacji z roztworu jest aktualnie najczęściej wykorzystywaną techniką przetwarzania celulozy w postaci membrany, wymaga ona zastosowania odpowiedniego układu rozpuszczalnikowego, który zapewni wysokie stężenie biopolimeru w roztworze. Najczęściej jako rozpuszczalnik biopolimeru stosuje się wodny roztwór NMMO lub wodny roztwór mocznika w wodorotlenku sodu/litu dzięki czemu można uzyskać wysokie stężenia celulozy (3 – 6 % w/w), co pozwala na jej wydajne przetwarzanie [158,159]. Poszczególne etapy formowania membrany celulozowej metodą koagulacji z roztworu mogą się różnić zarówno warunkami jak i wykorzystanymi materiałami w zależności od zastosowanego układu rozpuszczalnikowego, jednak ogólny opis procesu jest zazwyczaj uniwersalny. W metodzie tej włókna celulozowe zostają w pierwszej kolejności rozpuszczone w układzie rozpuszczalnikowym przy odpowiedniej temperaturze, stosując intensywne mieszanie. Następnie homogeniczny roztwór celulozy o charakterystycznym dla danego rozpuszczalnika stężeniu rozprowadzany jest na odpowiednim podłożu (najczęściej płytce PTFE pokrytej warstwą wosku pełniącemu funkcje antyadhezyjną lub szkła pokrytego warstwą teflonową), a żądana grubość filmu uzyskiwana jest poprzez zebranie nadmiaru roztworu specjalnym ostrzem (raklem). Najistotniejszym etapem tegoż procesu jest koagulacja łańcuchów polimerowych celulozy w wyniku delikatnego obmywania lub całkowitego zanurzenia uformowanego wcześniej filmu w kąpeli koagulacyjnej (woda dla roztworu celulozy w NMMO lub roztwór kwasu dla celulozy rozpuszczonej w wodorotlenku) i wypukanie rozpuszczalnika [158,159].

Osobną grupą rozpuszczalników również wykorzystywaną w metodzie koagulacji z roztworu są ciecze jonowe [154]. Przez niską lotność niemożliwe jest ich zastosowanie w technice odparowania rozpuszczalnika, tak więc odpowiedni roztwór celulozy w bezwodnej cieczy jonowej kształtuje się i nadaje odpowiednią grubość na szklanym/teflonowym podłożu przy pomocy swoistego rakla, a następnie całość delikatnie zanurza się w kąpeli wodnej [160,161]. Koagulacja łańcuchów polimerowych celulozy następuje niemal natychmiast, natomiast minusem tej metody jest późniejsza trudność

związana z odzyskiwaniem cieczy jonowej roztworzonej w dużej objętości wody oraz uzyskiwanie membrany w stanie wilgotnym. Z kolei zaletą metody koagulacyjnej nad metodą odparowania rozpuszczalnika jest możliwość dokładnego kontrolowania grubości wytwarzanej membrany, bez konieczności wcześniejszej kalibracji ilości dozowanego roztworu do objętości formy [154,160,161].

Elektroprzędzenie (elektrospinning) to proces formowania polegający na przędzeniu nanowłókien polimeru z roztworu pod wpływem wysokonapięciowego pola elektrycznego. Włókna przechodzące przez dyszę o określonej średnicy są wolne od cząstek rozpuszczalnika i mogą być formowane w membrany lub inne formy użytkowe [157,162]. Membrany celulozowe otrzymuje się tą metodą wykorzystując kilkuprocentowe roztwory celulozy w takich układach rozpuszczalnikowych jak np.: LiCl/DMAc czy NMMO/H<sub>2</sub>O [163]. Odpowiedni roztwór poddawany jest przędzeniu w urządzeniu do elektrospinningu przy zastosowaniu określonych parametrów procesu (natężenie pola elektrycznego, średnica dyszy czy odległość końca dyszy do stołu odbierającego). Uzyskane w ten sposób membrany nie są zanieczyszczone rozpuszczalnikiem i najczęściej znajdują zastosowanie w medycynie [157,162,163].

### **2.1.2. Modyfikacja chemiczna membran celulozowych**

Membrany z czystej naturalnej celulozy charakteryzują się niską wytrzymałością mechaniczną i mają ograniczone zastosowanie, jednak modyfikacje chemiczne pozwalają na rozszerzenie ich stosowalności między innymi przez zmodyfikowanie w kierunku specyficznego powinowactwa do określonych związków/jonów lub wytworzenie powierzchni hydrofobowych.

Chemiczna modyfikacja membran celulozowych w kierunku hydrofobowości może odbywać się na drodze reakcji acetylacji lub silanizacji [46]. Acetylacja łańcuchów polimerowych celulozy, czyli wymiana grup hydroksylowych na acetylowe ma zapewnić hydrofobowy charakter membrany przez utworzenie w łańcuchu polimeru wiązań estrowych. Reakcję tą stosuje się gdy membrana znajduje zastosowanie w środowisku bezwodnym, na przykład jako matryca stałego elektrolitu polimerowego zmodyfikowanego cieczą jonową. Jako czynnik acetylujący stosuje się bezwodnik octowy w etanolu, reakcja przebiega w podwyższonej temperaturze w środowisku bezwodnym [46]. Silanizacja to modyfikacja membrany celulozowej polegająca na wprowadzeniu alifatycznych grup silanowych do makrocząsteczki celulozy mająca podobny efekt jak acetylacja. Zastąpienie grup hydroksylowych silanowymi/silanolowymi prowadzi do

zmiany charakteru hydrofilowego membrany na hydrofobowy i w konsekwencji pozwala na zastosowanie jej w układach bezwodnych. Jako czynnik wprowadzający grupy silanowe stosuje się chloroizopropylodimetylosilan [46].

Sieciowanie membran celulozowych pozwala na zwiększenie ich wytrzymałości mechanicznej oraz uzyskanie stabilnych struktur w formie hydrożelu. Czynniki sieciujące celulozę mogą tworzyć trójwymiarową strukturę poprzez łączenie się z makrocząsteczkami polisacharydu wiązaniami estrowymi lub eterowymi. Do estrowych czynników sieciujących należą kwasy karboksylowe i ich bezwodniki na przykład bezwodnik kwasu 1,2,3,4–butanotetrakarboksylowego, bezwodnik kwasu bursztynowego lub kwas cytrynowy [34]. Do czynników sieciujących wytwarzających wiązania eterowe zaliczyć można epichlorohydrynę oraz diwinylosulfon [34].

Inną ważną modyfikacją chemiczną membran celulozowych jest wprowadzanie na ich powierzchnię grup funkcyjnych o charakterze jonowym. W tym celu (w zależności od zastosowania membrany) wykorzystuje się reakcję oksydacji lub sulfonowania. Oksydację stosuje się w celu przeprowadzenia grupy hydroksylowej obecnej przy węglu C–6 meru glukozaminowego w grupę karboksylową. Jako czynnik oksydacyjny stosuje się 2,2,6,6–tetrametylopiperidyno–1–oksyd (TEMPO) wraz z NaClO i NaBr (katalizator) w środowisku o pH w zakresie 9 – 11 [46]. Zastosowanie TEMPO pozwala na stereoselektywne wprowadzenie grup karboksylowych tylko przy węglu C–6 meru glukozaminowego bez degradacji łańcucha polimerowego. Z kolei sulfonowanie ma na celu wprowadzenie do makrocząsteczki celulozy reaktywnych anionowych grup funkcyjnych, które zwiększą jej powinowactwo do związków elektrofilowych [46]. Reakcję przeprowadza się stosując wodorosiarczyn sodu oraz nadjodan sodu w środowisku wodnym [46].

## **2.2. Membrany na bazie chityny**

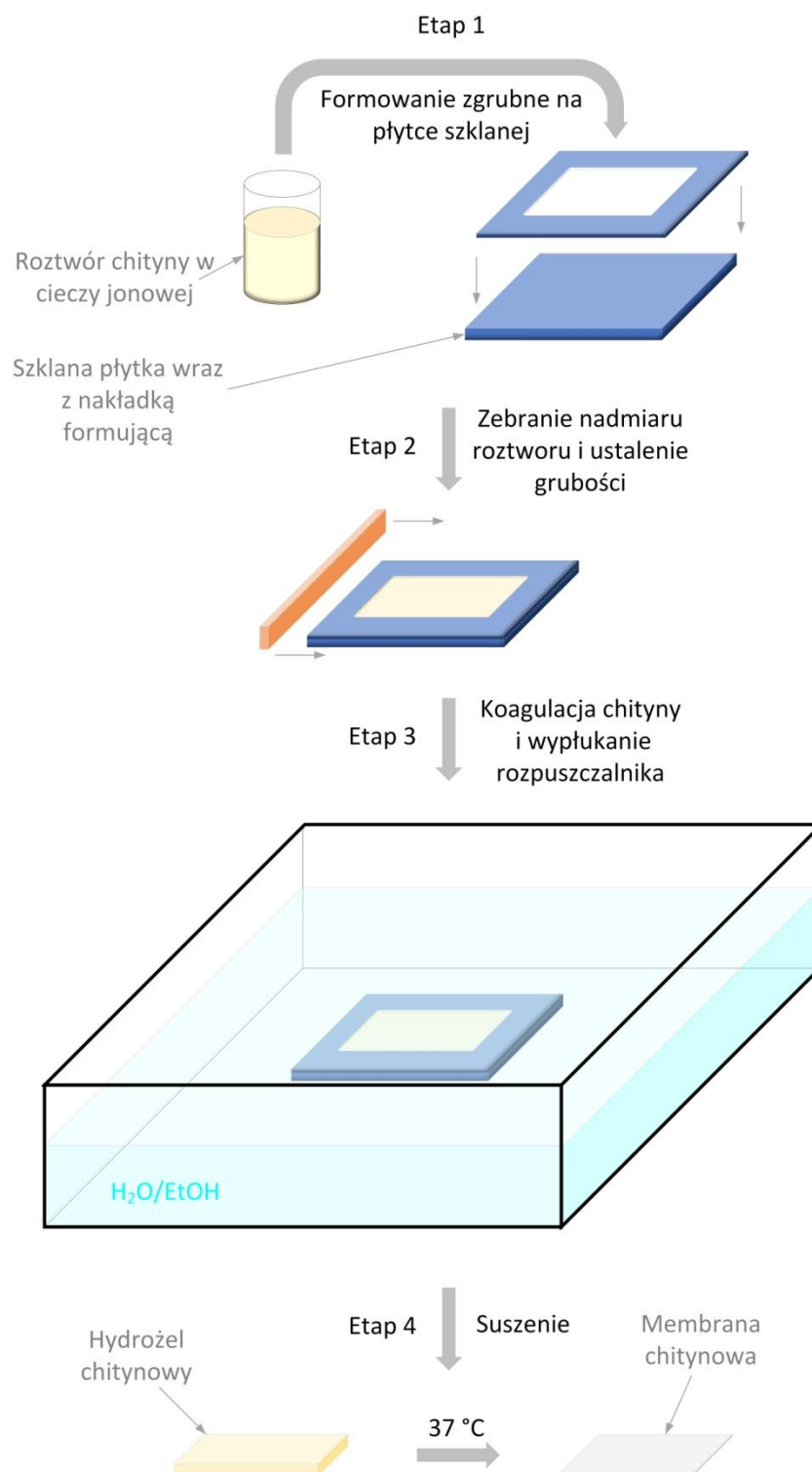
Chityna podobnie jak celuloza, ze względu na ograniczoną rozpuszczalność w wodnych układach rozpuszczalników jest w swojej naturalnej formie rzadko stosowana jako materiał wyjściowy do przygotowania membran i hydrożeli. Jednakże unikalne właściwości tego biopolimeru oraz intensywny rozwój technologii alternatywnych „zielonych rozpuszczalników”, takich jak ciecze jonowe oraz rozpuszczalniki głęboko eutektyczne powodują, iż wzrasta zainteresowanie niemodyfikowaną chityną jako atrakcyjnym materiałem membranotwórczym. Dzięki innowacyjnym rozwiązaniom

technologicznym chityna może konkurować z innymi biopolimerami (w szczególności z chitozanem) pod względem prostoty procesu przetwarzania i specyficznych właściwości.

### **2.2.1. Formowanie membran chitynowych**

Brak dobrej rozpuszczalności niezmodyfikowanej chemicznie chityny w wodzie i nieagresywnych rozpuszczalnikach na bazie wody jest główną przyczyną ograniczonej stosowalności tego biopolimeru [70]. Dotychczas najpowszechniej stosowanym rozwiązaniem tego problemu było poddanie chityny modyfikacji chemicznej w kierunku polepszenia jej rozpuszczalności w układach wodnych, co zaowocowało wzrostem znaczenia takich pochodnych chityny jak: chitozan czy hydroksypropylochityna lub karboksymetylochityna [26,30,164,165]. Niemniej jednak potencjalna możliwość wyeliminowania pośredniego etapu modyfikacji chemicznej jest silnym impulsem do rozwoju nowych typów rozpuszczalników pozwalających na znaczne uproszczenie procesu przetwarzania chityny w formy użytkowe. Odkrycie wydajnych rozpuszczalników takich jak ciecze jonowe czy układy DES, pozwoliło na zupełnie nowe podejście w kwestii formowania membran z natywnej chityny i wymusiło opracowanie nowych technik jej przetwarzania [69,70,73,76,77].

Obecnie najczęściej stosowaną metodą formowania membran z niemodyfikowanej chemicznie chityny jest koagulacja z roztworu. W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika poszczególne etapy mogą się od siebie znacząco różnić pod względem stosowanych reżimów czasowych i temperaturowych czy chociażby składu kąpielii koagulacyjnej [59,97,166–168], jednakże sam proces przebiega podobnie jak w przypadku celulozy i został zilustrowany na rysunku 18 [39,97]. W metodzie tej chityna zostaje rozpuszczona w odpowiedniej temperaturze, stosując intensywne mieszanie. Następnie homogeniczny roztwór chityny o charakterystycznym dla danego rozpuszczalnika stężeniu rozprowadzany jest na odpowiednim podłożu (najczęściej płytce szklanej), a żądana grubość filmu uzyskiwana jest poprzez zebranie nadmiaru roztworu raklem. Najistotniejszym etapem tego procesu jest koagulacja łańcuchów polimerowych chityny w wyniku delikatnego obmywania lub całkowitego zanurzenia uformowanego wcześniej filmu w kąpielii koagulacyjnej. Otrzymany hydrożel po wypłukaniu resztek rozpuszczalnika może być wykorzystywany w takiej formie lub wysuszony i stosowany jako klasyczna membrana chitynowa.



**Rysunek 18.** Formowanie membran chitynowych metodą koagulacji z roztworu cieczy jonowej [97].

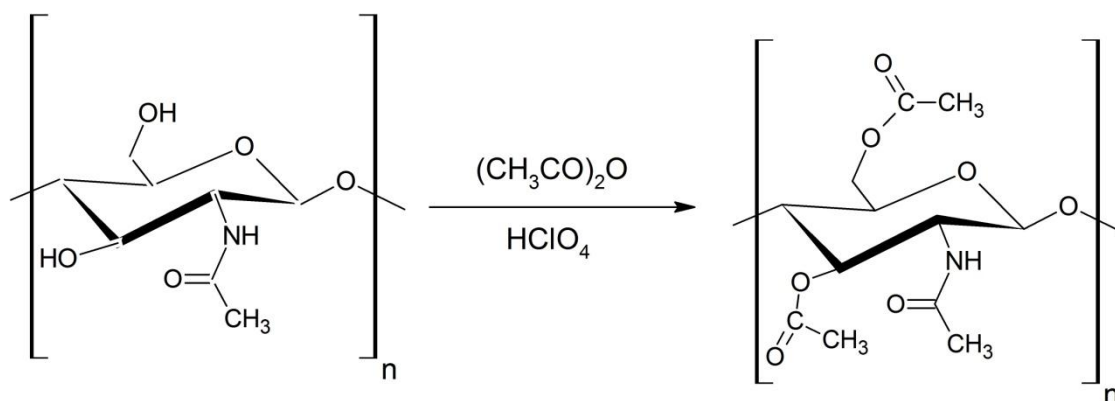
W przypadku stosowania jako rozpuszczalnika cieczy jonowej najczęściej wykorzystuje się sole octanowe w połączeniu z kationem bazującym na imidazolu ([BMIm][OAc] lub [EMIm][OAc]) w połączeniu z wodną lub etanolową kąpielą koagulacyjną [59,97,169]. Natomiast w procesach wykorzystujących układy DES np.

LiCl/DMAc czy NaOH/mocznik kąpiel koagulacyjna jest zazwyczaj roztworem alkoholu monohydroksylogowego lub nisko stężonym kwasem [166–168].

### 2.2.2. Modyfikacja chemiczna membran chitynowych

Najczęściej spotykanymi modyfikacjami chemicznymi chityny są jej deacetylacja do chitozanu lub eteryfikacja do karboksymetylochityny czy hydroksypropylochityny, mające na celu polepszenie rozpuszczalności biopolimeru [115,164,165]. Jednakże w przypadku już uformowanych membran z natywnej chityny modyfikacje w kierunku hydrofilowości przestają być konieczne, a największy nacisk kładzie się na uzyskanie efektu hydrofobowości lub zmodyfikowania membrany do specyficznych zastosowań. W budowie łańcucha polimerowego chityny występują dość łatwo dostępne grupy hydroksylowe szczególnie reaktywne przy węglach C-6 i C-3, dzięki czemu możliwa jest modyfikacja membran chitynowych w analogicznych co w przypadku celulozy reakcjach estryfikacji i eteryfikacji, a także acylowania (acetylacji), silanizacji, sieciowania, sulfonowania czy fosforylacji [34,164,165,170–173]. Pojawiające się z rzadka w łańcuchu polimerowym chityny grupy aminowe pozwalają jednak rozszerzyć wachlarz potencjalnych reakcji o alkilowanie, czwartorzędowanie czy sieciowanie specyficznymi czynnikami, mają one jednak marginalne znaczenie ze względu na małe zagęszczenie grup  $-NH_2$  w makrocząsteczce chityny [173].

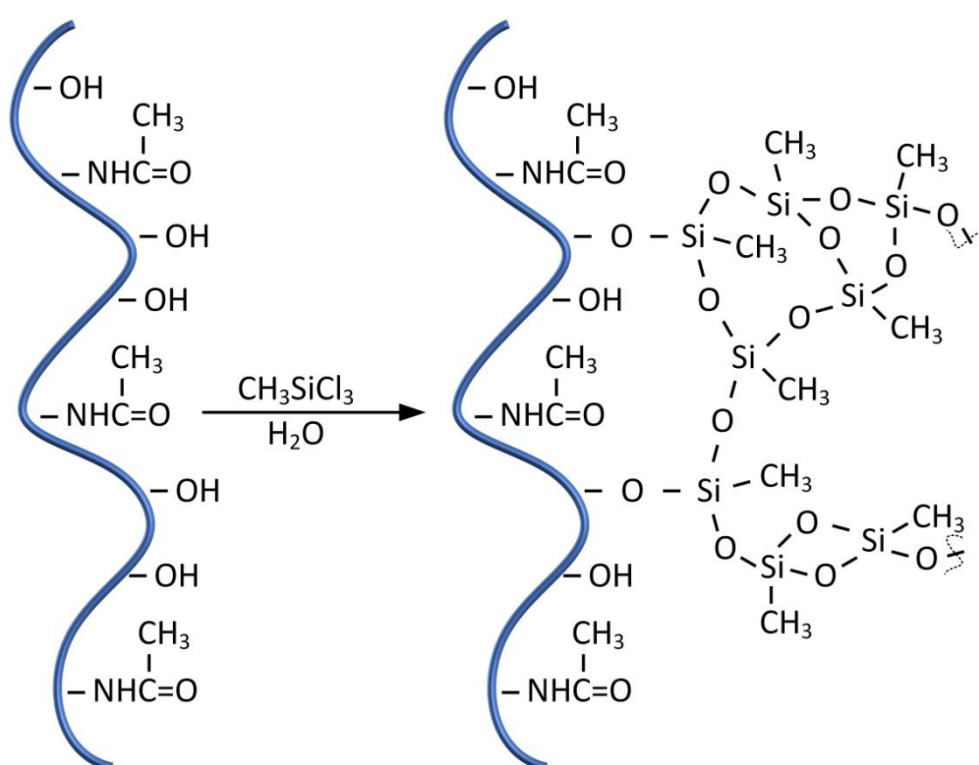
Hydrofobizacja membran chitynowych jest zazwyczaj realizowana na drodze dwóch procesów: acetylacji lub silanizacji [170–172]. Reakcja acetylowania jest jedną z podstawowych form modyfikacji hydrofobowych biopolimerów i dzięki możliwości przeprowadzenia jej w układzie heterogenicznym, świetnie sprawdza się w przypadku włókien czy membran [171].



**Rysunek 19.** Acetylacja chityny bezwodnikiem kwasu octowego [171].

Tak jak w przypadku celulozy jako główny reagent stosuje się bezwodnik octowy, natomiast jako środowisko reakcji można stosować stężony kwas chlorowy (VII) (reakcja heterogeniczna - modyfikacja uformowanej już membrany) lub bezwodną ciecz jonową będącą jednocześnie rozpuszczalnikiem chityny np. [AMIm][Br] (reakcja homogeniczna - połączona z późniejszym formowaniem membrany) [170,171]. W reakcji tej acylowaniu ulegają obydwie reaktywne grupy hydroksylowe, zarówno przy węglu C-6 jaki i C-3 (rysunek 19) [171].

Silanizację łańcuchów chitynowych również można przeprowadzić w procesie heterogenicznym, hydrofobizacja membrany przebiega powierzchniowo i pozwala na uzyskanie materiału charakteryzującego się niską wartością energii powierzchniowej [172]. Jako modyfikatory wykorzystuje się halogenosilany np. metylotrichlorosilan w środowisku wodnym, dzięki czemu w trakcie reakcji cząsteczki czynnika modyfikującego ulegają hydrolizie i reagują nie tylko z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi, ale również między sobą [172]. Rezultatem takiej reakcji jest szczelne pokrycie powierzchni biopolimeru przez spolimeryzowaną hydrofobową warstwę organosiloksanu (rysunek 20) [172].

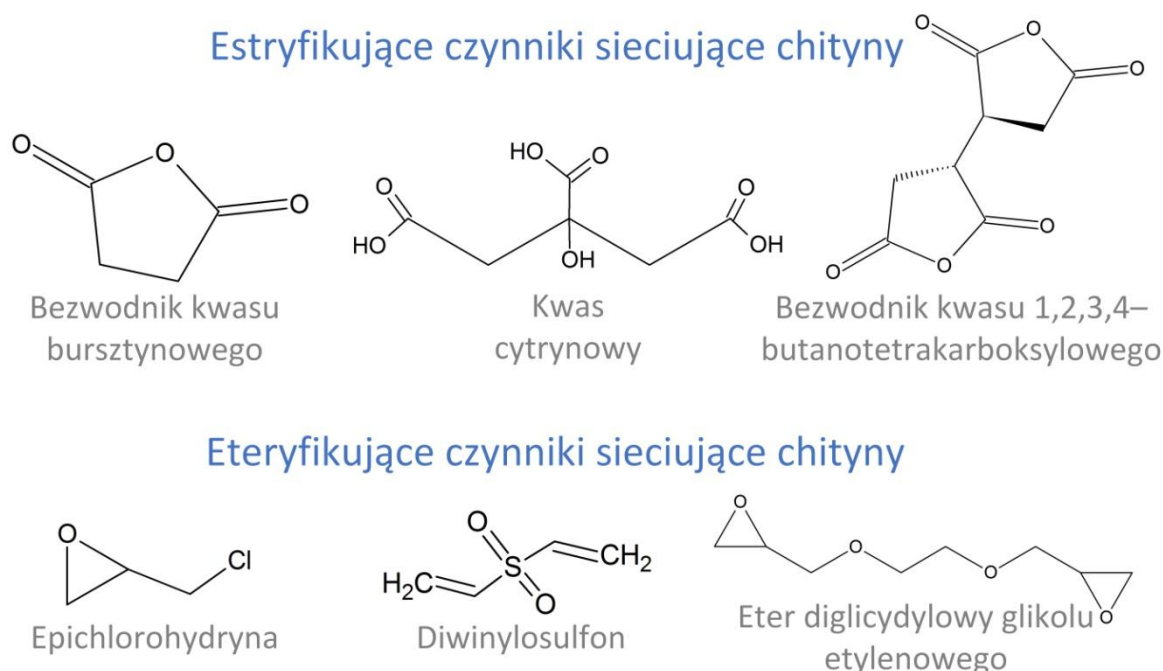


**Rysunek 20.** Schematyczne przedstawienie formowania warstwy hydrofobowej w reakcji metylotrichlorosilanu z chityną [172].



Hydrofobizację membran chitynowych można przeprowadzić również na drodze reakcji alkilowania. Metoda ta jednak jest stosowana rzadko ze względu na konieczność zastosowania jako katalizatora wodorotlenku sodu co może prowadzić do deacetylacji biopolimeru do chitozanu. Sama reakcja przebiega przy udziale halogenków alkilowych, a jej produktem jest makrocząsteczka wzbogacona o długie hydrofobowe łańcuchy alkilowe połączone z łańcuchem chitynowym mostkiem tlenowym [174].

Sieciowanie chityny jako proces tworzenia trójwymiarowej struktury ze względu na dużą ilość grup hydroksylowych obecnych w makrocząsteczce polimeru, realizowany jest zazwyczaj poprzez zastosowanie dwu- lub wielofunkcyjnych czynników sieciujących, tworzących wiązania z grupami hydroksylowymi sąsiednich łańcuchów polimerowych. Tak jak w przypadku celulozy tak również dla chityny można wyróżnić dwa główne rodzaje modyfikatorów: estryfikujące i eterujące (rysunek 21) [34].



**Rysunek 21.** Zestawienie najczęściej wykorzystywanych czynników sieciujących chityny [34].

W przypadku pierwszej grupy w użyciu można spotkać kwasy karboksylowe i ich bezwodniki, natomiast czynniki sieciujące tworzące wiązania eterowe to z reguły związki chloroorganiczne zawierające jednocześnie grupę epoksydową bądź same epoksydy czy winyle [34]. Modyfikatory estryfikujące tworzą z łańcuchami chityny w zdecydowanej większości wiązania –COOR– jednakże ze względu na obecność w strukturze chityny pierwszorzędowych grup aminowych możliwe jest powstawanie również niewielkiej ilości wiązań peptydowych (–CONH–). Podobna sytuacja może występować w przypadku

zastosowania modyfikatorów tworzących wiązania eterowe z grupami hydroksylowymi polisacharydu, w tym przypadku mogą powstawać drugorzędowe wiązania aminowe ( $-RNHR-$ ). Wiązania z grupą aminową nie są jednak oddziaływaniami dominującymi w procesie sieciowania chityny, zyskują one na znaczeniu dopiero wraz ze wzrostem stopnia deacetylacji biopolimeru, a przypadku chitozanu stanowią główny mechanizm sieciowania [34]. Sieciowanie bezwodnikami (np. kwasu bursztynowego) wymaga obecności nukleofilowego katalizatora, najczęściej stosowanym w tym celu związkim jest 4-dimetyloamino pirydyna (DMAP) [34]. Natomiast w przypadku czynników sieciujących wytwarzających wiązania eterowe (epichlorohydryna, diwinylosulfon) konieczne jest zastosowanie zasadowego środowiska w celu przeprowadzenia grup hydroksylowych w formę anionową i umożliwienia nukleofilowej reakcji sieciowania [34].

Inną ważną modyfikacją chemiczną membran chitynowych jest wprowadzanie na ich powierzchnię grup funkcyjnych o charakterze jonowym. W tym celu (w zależności od zastosowania membrany) wykorzystuje się reakcję oksydacji, sulfonowania lub fosforylacji [173]. Zastąpienie grupy hydroksylowej grupą karboksylową przy węglu C-6 meru chityny można zrealizować wykorzystując TEMPO jako czynnik oksydacyjny, pozwala to na stereoselektywne wprowadzenie grup karboksylowych do łańcucha polimerowego bez konieczności stosowania blokerów grupy aminowej [175].

Z kolei sulfonowanie polegające na wprowadzeniu do struktury łańcucha polimerowego chityny grupy sulfonowej o charakterze anionowym, zwiększającej powinowactwo makrocząsteczki do związków elektrofilowych jest reakcją niespecyficzną dla grup hydroksylowych. W zależności od zastosowanego czynnika sulfonującego oraz obranej strategii reakcji, możliwe jest tylko częściowe podstawienie grup sulfonowych w pozycji węgla C-3 lub C-6, a także nielicznych grup aminowych [173]. Stosując jako czynnik modyfikujący mieszaninę kwasu chlorosiarkowego (VI) z DMF uzyskuje się podstawienie grupy hydroksylowej tylko przy węglu C-6, natomiast traktując dalej łańcuch chitynowy kwasem dichlorooctowym można uzyskać podstawienie również przy węglu C-3 [173]. W przypadku dużej zawartości merów  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowych w modyfikowanej chitynie, można wykorzystać mieszaninę  $DMF \cdot SO_3$  z kwasem dichlorooctowym co skutkuje przyłączeniem grup sulfonowych nie tylko w pozycjach C-3 i C-6 ale również do atomu azotu w pozycji N-2 [173].

Fosforylacja jest również reakcją regioselektywną i w zależności od zastosowanego czynnika modyfikującego uzyskuje się podstawienie grup fosfonowych w pozycji N-2 meru  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowego chityny (mieszanina  $H_3PO_4$

z mocznikiem w DMF), lub tylko O–fosfonowaną chitynę (wykorzystując reakcję grup hydroksylowych z kwasem 2–chloroetylofosfonowym w środowisku wodorotlenku potasu i metanolu) [173].

### **2.3. Membrany na bazie chitozanu**

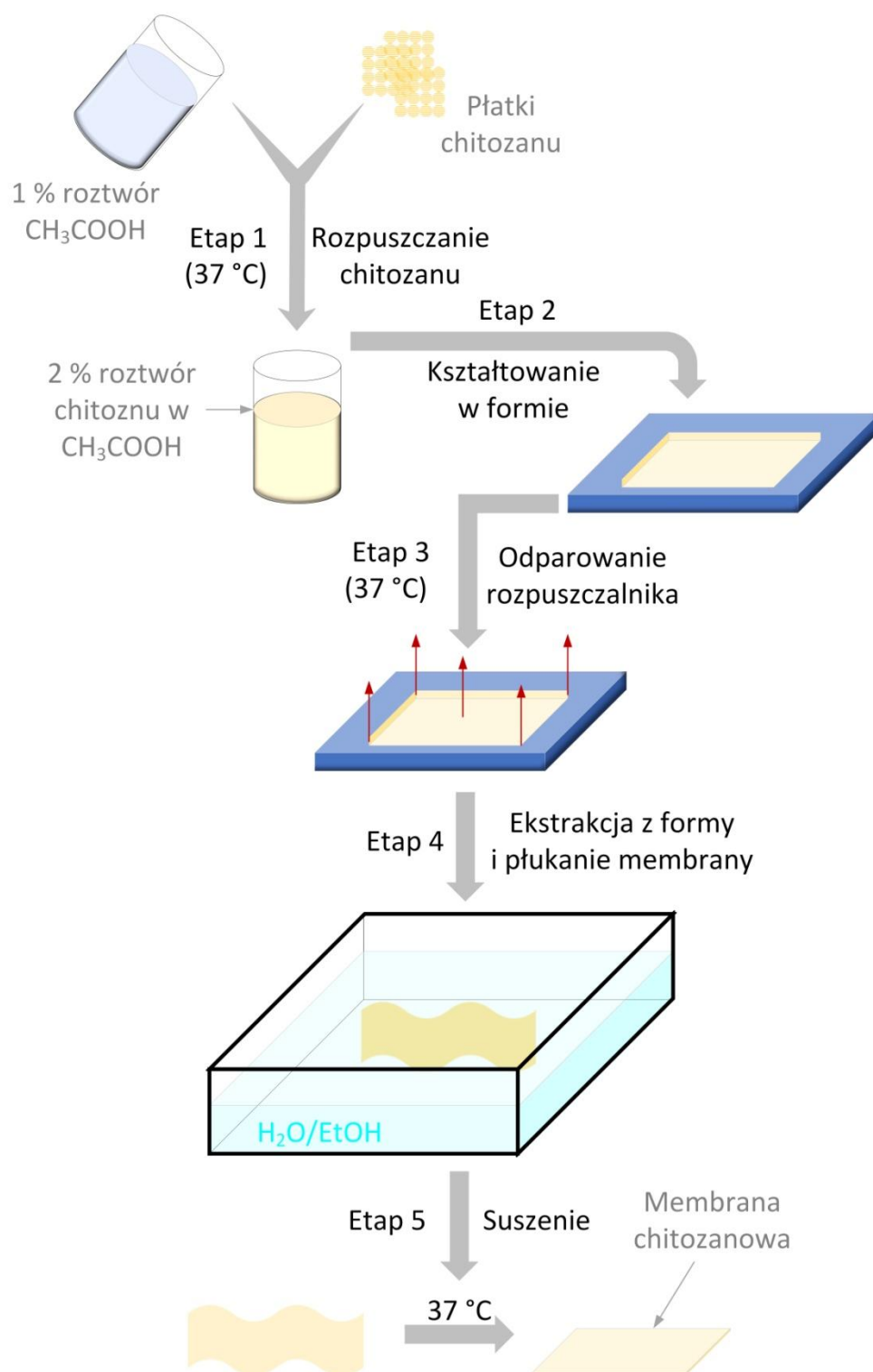
Chitozan jako polisacharyd powstały przez modyfikację chityny łączy w sobie wiele zalet wynikających z naturalnego pochodzenia swojego prekursora z pożądanymi z punktu widzenia przetwórstwa cechami nabytymi w wyniku procesu zasadowej deacetylacji łańcucha polimerowego. Chemiczna stabilność w agresywnym środowisku, biogodność oraz zdolność do tworzenia hydrożeli w połączeniu ze zwiększoną rozpuszczalnością w układach wodnych i dużą podatnością na modyfikacje chemiczne (wynikające z obecności w strukturze łańcucha polimerowego pierwszorzędowej grupy aminowej) sprawiły, iż chitozan jako materiał membranotwórczy całkowicie zdominował inne biopolimery.

#### **2.3.1. Formowanie membran chitozanowych**

Rozpuszczalność chitozanu w nisko stężonych wodnych roztworach słabych kwasów organicznych (kwas mrówkowy, octowy, mlekowy) znacznie ułatwia jego przetwarzanie w formy użytkowe [112,113]. Zastosowanie wodnych układów rozpuszczalnikowych zmniejsza ryzyko degradacji łańcucha polimerowego chitozanu i eliminuje konieczność wymywania niekiedy toksycznych pozostałości rozpuszczalników organicznych [113].

W związku z wodnym charakterem układów rozpuszczalnikowych chitozanu, formowanie membran z tego polisacharydu przeprowadza się zazwyczaj metodą odparowania rozpuszczalnika (rysunek 22) [38,135]. Właściwy proces poprzedza rozpuszczenie płatków chitozanowych w 1 – 2 % wodnym roztworze kwasu organicznego (najczęściej octowego) przy odpowiedniej temperaturze (zazwyczaj 37 °C) [38,135]. Rozpuszczanie chitozanu jest etapem determinującym całkowity czas procesu, ze względu na dość powolne przechodzenie polisacharydu do roztworu, co można jednak przyspieszyć stosując podwyższoną temperaturę i intensywne mieszanie. Następnie homogeniczny 1 – 2 % roztwór chitozanu wylewany jest do otwartej formy z PTFE pokrytej warstwą wosku pełniącemu funkcje antyadhezyjną lub szkła pokrytego warstwą teflonową. Uformowanie membrany następuje pod normalnym ciśnieniem przez odparowanie rozpuszczalnika w odpowiedniej temperaturze (zbytne zwiększenie temperatury powoduje

powstawanie pęcherzyków gazu i utratę homogeniczności powstałego filmu) [38,135]. Po etapie ewaporacji membrana wyjmowana jest z formy i przemywana mieszanką wody i etanolu w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika.



**Rysunek 22.** Formowanie membrany chitozanowej metodą odparowania rozpuszczalnika [38,135].

Możliwe jest również formowanie membran chitozanowych metodą elektroprzędzenia włókien [176,177]. Jednakże polikationowy charakter chitozanu po rozpuszczeniu w kwasie, utrudnia proces elektrospinningu ze względu na wysokie napięcie powierzchniowe generowane przez sprotonowane grupy aminowe [176,177]. W związku z tym do formowania nanowłóknistych membran, poprzez elektrospinning wykorzystuje się mieszaniny chitozanu i innych polimerów (PLA, PVA, PEG), które zachowują część z właściwości polisacharydu jednocześnie ułatwiając prowadzenie procesu oraz zwiększają wytrzymałość mechaniczną powstałych membran [176,177].

### **2.3.2. Modyfikacja membran chitozanowych**

Chitozan jako pochodna chityny pod względem potencjału modyfikacji chemicznej łańcucha polimerowego charakteryzuje się zdecydowanie szerszym wachlarzem możliwych reakcji niż prekursor. Wynika to z obecności w makrocząsteczce chitozanu meru  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowego powstałego w procesie deacetylacji chityny i zawierającego w swej strukturze pierwszorzędową grupę aminową [92]. Grupa ta zdecydowanie zwiększa reaktywność chitozanu (w odniesieniu do chityny) w środowisku o obniżonym pH [80,92]. Niemniej jednak również obecność w strukturze łańcucha chitozanowego grup hydroksylowych i acetyloaminowych pozwala na jego liczne modyfikacje prowadzące do zmiany niektórych cech fizykochemicznych polisacharydu [173]. Głównym celem modyfikacji chemicznej membran chitozanowych jest zwiększenie ich wytrzymałości mechanicznej poprzez zminimalizowanie efektu pęcznienia, hydrofobizacja ich powierzchni lub zwiększenie powinowactwa do niektórych metali [22,28,34,80,150].

Hydrofobizacja membran chitozanowych może przebiegać zgodnie z opisanymi wcześniej schematami dotyczącymi chityny (rozdział 2.2.2.), w związku z czym zarówno reakcje acylowania jak i silanizacji są popularnymi modyfikacjami tego polisacharydu pozwalającymi na zmniejszenie jego zwilżalności przez ciecze polarne [178–180]. Należy jednak zwrócić uwagę, iż obecność dużej ilości grup aminowych w strukturze łańcucha polimerowego chitozanu powoduje, że w zależności od zastosowanych warunków modyfikacji możliwe jest otrzymywanie O-, N- lub N,O- podstawionych pochodnych chitozanu [178,181,182].

W przypadku reakcji acylowania chitozanu zastosowanie identycznych warunków reakcji jak dla chityny skutkuje całkowitą acylacją łańcucha polimerowego i podstawieniem zarówno grup funkcyjnych przy węglach C-3 i C-6 (reakcje z grupami

hydroksylowymi) jak i reakcją z grupą aminową przy węglu C-2 meru  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowego. W efekcie takiego postępowania powstają N,O- podstawione pochodne chitozanu [181]. Nie mniej jednak acylowanie chitozanu można również przeprowadzić regioselektywnie w stosunku do grup aminowych jak i hydroksylowych [80,178,181]. N-acylowanie chitozanu jest procesem dobrze opisanym i nie następuje trudności technicznych ze względu na znacznie silniejszą nukleofilowość grupy aminowej [80,178,181,182]. Z kolei regioselektywne O-acylowanie jest już procesem o wiele bardziej złożonym i wymaga stosowania wielu pośrednich etapów polegających na ochronnym blokowaniu/odblokowywaniu grup aminowych [80,173]. Z reguły acylowanie chitozanu przeprowadza się w warunkach homogenicznych, co pozwala na lepsze kontrolowanie warunków reakcji, a hydrofobowe membrany formuje się z gotowej już mieszaniny poreakcyjnej [80].

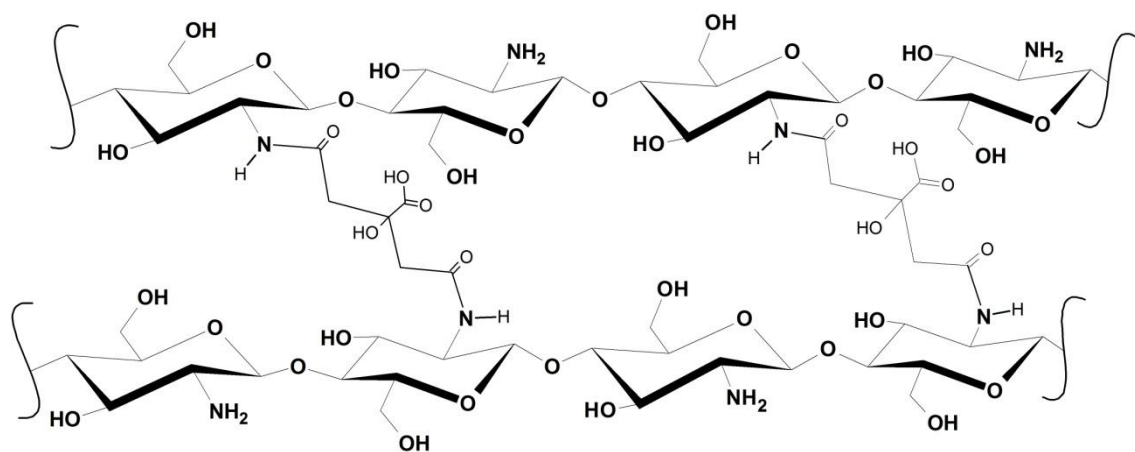
Silanizacja membran chitozanowych może być realizowana według różnych strategii, choć ze względów praktycznych dominujące podejście stanowi proces dwuetapowy, gdzie najpierw dezaktywuje się grupy aminowe, a następnie przeprowadzana jest właściwa reakcja [180]. Blokowanie grup aminowych znajdujących się przy węglu C-2 meru  $\beta$ -(1,4)-D-glukozaminowego jest konieczne ze względu na ich zdecydowanie większą nukleofilowość niż swoich hydroksylowych odpowiedników. Niemniej jednak proces dezaktywacji nie następuje trudności, gdyż z reguły do tego celu wykorzystuje się czynnik sieciujący łączący się z grupami aminowymi sąsiednich łańcuchów polimerowych chitozanu wiązaniem kowalencyjnym i stabilizujący w ten sposób strukturę przestrzenną docelowej membrany. Uformowany w tym procesie hydrożel chitozanowy poddaje się wymianie rozpuszczalnika na aceton, a następnie traktuje HMDS [180]. Rezultatem takiej reakcji jest szczelne pokrycie powierzchni polisacharydu przez hydrofobową warstwę organosiloksanu, który przez wiązanie z węglem C-6 tworzy hydrofobową grupę:  $-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  [180].

Z pośród wszystkich metod hydrofobizacji membran chitozanowych reakcja alkilowania charakteryzuje się dość małym stopniem skomplikowania, a ponadto może być przeprowadzana w procesie jednoetapowym [183]. Jako czynnik alkilujący stosuje się najczęściej jednofunkcyjne aldehydy alifatyczne, które reagują selektywnie z grupami aminowymi chitozanu, co pozwala na uniknięcie niepożądanego podstawienia grup hydroksylowych. Alkilowanie jednofunkcyjnymi aldehydami można połączyć z procesem sieciowania dialdehydami, co skutkuje powstaniem *in situ* chitozanowego żelu o hydrofobowej powierzchni [183].

Sieciowanie chitozanu w klasycznym ujęciu jest jedną z najważniejszych modyfikacji chemicznych tego polisacharydu. Łącuchy polimerowe w niemodyfikowanej membranie chitozanowej tworzą swobodnie ułożoną semikrystaliczną strukturę, w której pomiędzy poszczególnymi makrocząsteczkami występują liczne, ale formowane pośrednio przez cząsteczkę wody i relatywnie słabe wiązania wodorowe (rysunek 14) [125–127]. Oddziaływania pomiędzy łańcuchami polimerowymi niemodyfikowanego chitozanu przebudowane i zaburzone w wyniku procesu deacetylacji (rysunek 9 i 12) są tak nietrwałe, że podczas zanurzenia suchej membrany w cieczy polarnej faza dyspergująca wnika pomiędzy włókna polimerowe, powodując stopniowe oddalanie ich od siebie [150,151]. Zwiększenie objętości przestrzeni międzylańcuchowych w membranie chitozanowej powoduje osłabienie fizycznych oddziaływań pomiędzy makrocząsteczkami polimeru, co w skrajnych przypadkach może skutkować całkowitym rozpadem struktury przestrzennej i zniszczeniem nadmiernie pęczniejącej membrany [150,151].

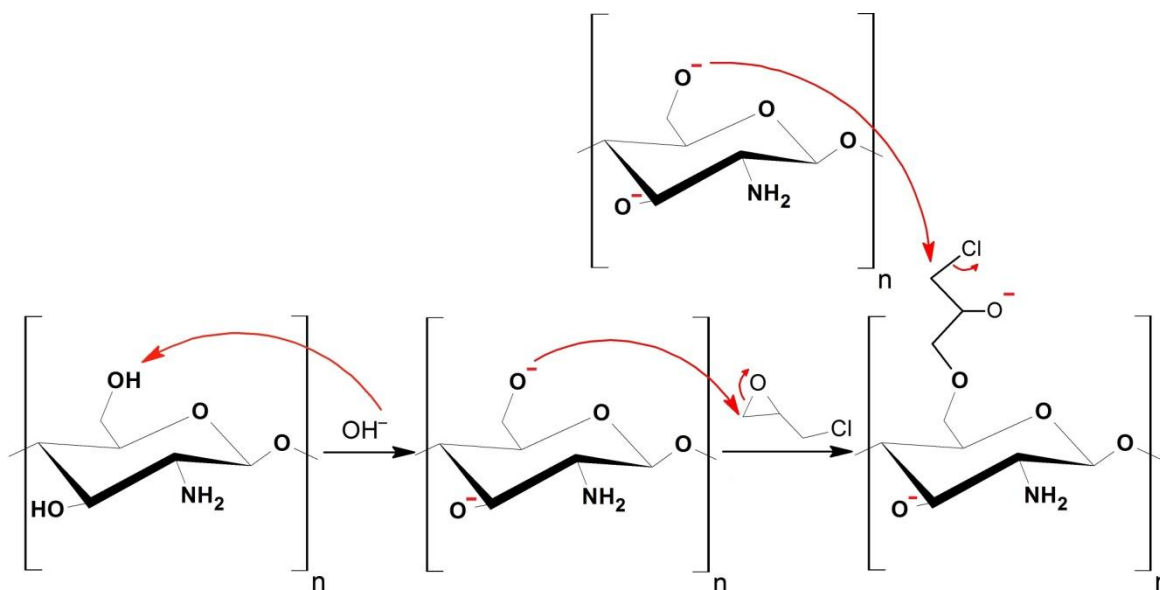
W celu ograniczenia efektu pęcznienia chitozanu i uzyskania stabilnej wymiarowo membrany stosuje się sieciowanie kowalencyjne [28]. Jest to modyfikacja, która poprzez tworzenie wiązań pomiędzy wielofunkcyjnymi związkami małowcząsteczkowymi, a sąsiadującymi z sobą łańcuchami polimerowymi chitozanu prowadzi do powstania stabilnej trójwymiarowej struktury przestrzennej. Tak zmodyfikowana membrana w wypadku uformowania z niej hydrożelu charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi od niemodyfikowanego polisacharydu [38]. Związki sieciujące chitozan można podzielić według rodzajów grup funkcyjnych z którymi reagują aby połączyć sąsiadujące łańcuchy polimerowe (grupy hydroksylowe, grupy aminowe) [28,34].

Ze względu na obecność grup hydroksylowych, do kowalencyjnego sieciowania chitozanu można stosować podobnie jak w przypadku chityny wielofunkcyjne czynniki wytwarzające wiązania estrowe czy eterowe. Zaangażowanie w proces sieciowania grup hydroksylowych jest korzystne rozpatrując późniejsze potencjalne zastosowania tak zmodyfikowanego polisacharydu, gdyż wiązanie grup aminowych przez np. dialdehydy znacząco zmniejsza gęstość rozkładu tychże w łańcuchu polimerowym i może negatywnie wpływać na reaktywność chitozanu. Silna nukleofilowość grupy aminowej uniemożliwia jednak łatwe i jednoetapowe sieciowanie czynnikami estryfikującymi z utworzeniem wiązania  $-COOR-$  (np. bezwodnik kwasu bursztynowego, kwas cytrynowy), a przeprowadzenie takiej modyfikacji bez uprzedniego jej zablokowania skutkuje usieciowaniem chitozanu przez utworzenie wiązania peptydowego ( $-CONH-$ ) (rysunek 23) [184,185].



**Rysunek 23.** Schemat struktury chitozanu usieciowanego kwasem cytrynowym [185].

W przypadku czynników sieciujących o charakterze eteryfikującym występuje podobny problem, lecz w zależności od warunków prowadzenia procesu, możliwe jest uzyskanie przewagi w ilości tworzonych wiązań eterowych z grupami hydroksylowymi polisacharydu, nad drugorzędowymi wiązaniami aminowymi ( $-RNHR-$ ) [186]. Jedną z nielicznych, ale za to dogłębnie poznanych i najpopularniejszych reakcji sieciowania tego typu jest modyfikacja epichlorohydryną w środowisku podwyższonego pH, której nukleofilowy mechanizm został przedstawiony na rysunku 24 [34].

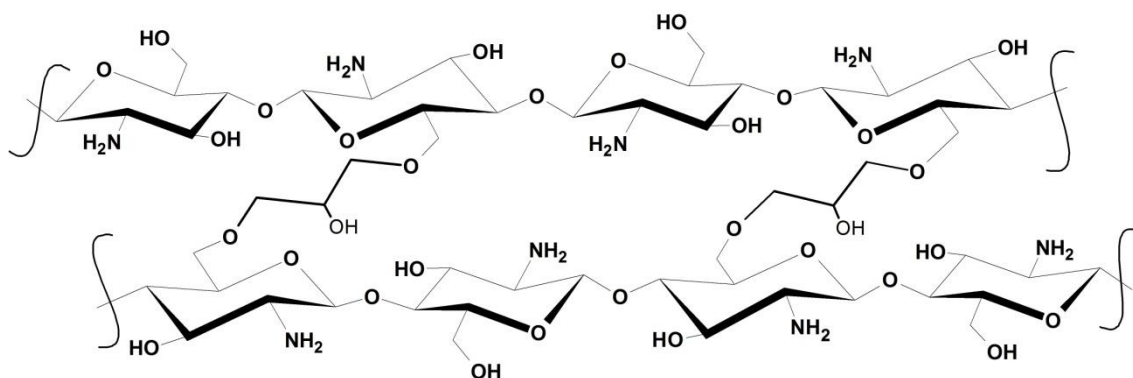


**Rysunek 24.** Mechanizm reakcji sieciowania chitozanu epichlorohydryną w środowisku zasadowym [34].

Epichlorohydryna podobnie jak w przypadku chityny tworzy z łańcuchem polimerowym chitozanu wiązanie eterowe, a dzięki stereoselektywności procesu usieciowany w ten sposób biopolimer charakteryzuje się relatywnie wysoką reaktywnością w późniejszych



reakcjach wykorzystujących grupy aminowe (rysunek 25) [186,187]. Aby zachować polikationowe właściwości aminopolisacharydu w jak największym stopniu, grupy aminowe można zabezpieczyć przed procesem sieciowania chitozanu epichlorohydryną lub innymi czynnikami eteryfikującymi m. in. reakcją z bezwodnikiem ftalowym w środowisku DMF [173,187].

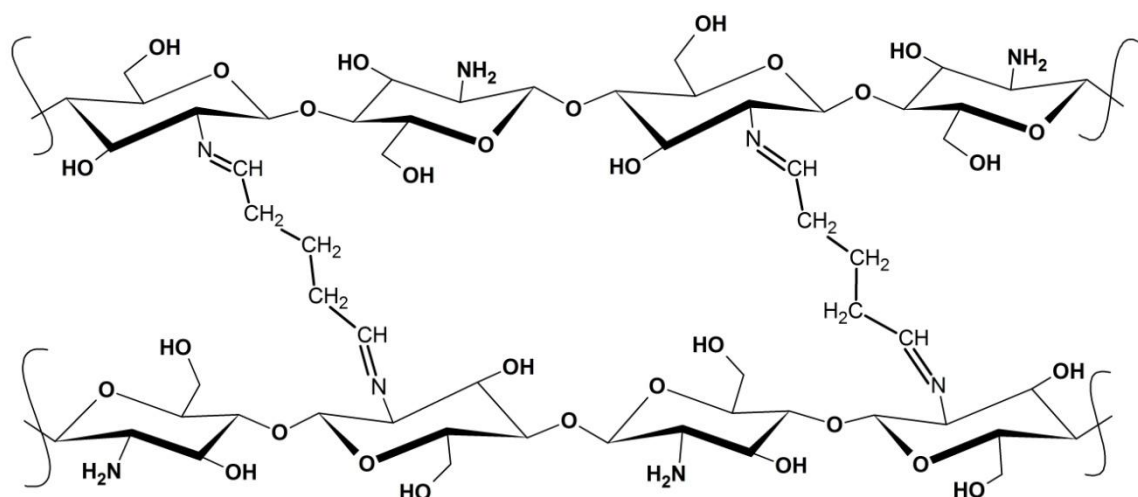


**Rysunek 25.** Schemat struktury chitozanu usieciowanego epichlorohydryną [186,187].

Reakcje sieciowania wykorzystujące grupy hydroksylowe przy węglu C-6 pierścienia glukozaminowego są zdecydowanie najkorzystniejszą strategią modyfikacji pod względem zachowania właściwości chemicznych chitozanu, nie mniej jednak wieloetapowość procesu oraz konieczność stosowania ścisłych reżimów pH i temperatury sprawiają, iż takie podejście nie jest najpopularniejszym sposobem stabilizacji struktury przestrzennej tego polisacharydu [173,186,187]. Pod względem częstości stosowania oraz skuteczności procesu sieciowania zdecydowanie wyróżniają się modyfikatory reagujące domyślnie z grupą aminową chitozanu i tworzące z nią stałe, nieodwracalne połączenie z wytworzeniem wiązania iminowego (aldehyd glutarowy, szczawiowy) lub peptydowego (genipina) [35,151,188,189].

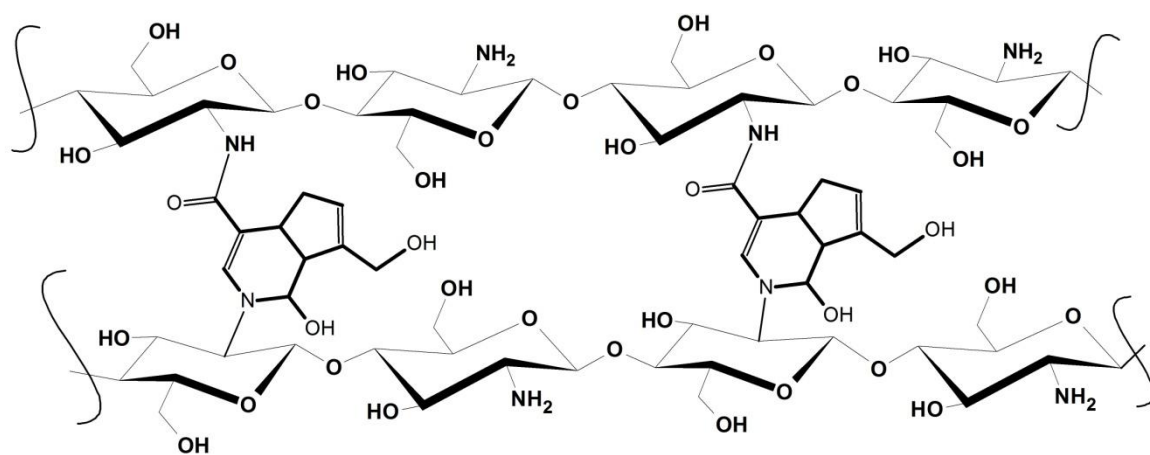
Szczególnym powodzeniem jako czynniki sieciujące cieszy się grupa dialdehydów, które w reakcji z pierwszorzędową grupą aminową tworzą wiązanie iminowe [151,190,191]. Mechanizm sieciowania chitozanu aldehydem glutarowym nie jest do końca poznany i aktualnie rozważa się dwie prawdopodobne możliwości: (i) w środowisku kwaśnym/obojętnym, grupy aldehydowe reagują bezpośrednio z grupami aminowymi chitozanu i przez wiązanie iminowe tworzą krótkie połączenie sąsiednich jednostek powtarzalnych przeciwległe ułożonych łańcuchów polimerowych, (ii) w środowisku zasadowym, cząsteczki aldehydu glutarowego najpierw ulegają polimeryzacji, a dopiero później tworzą wydłużone mostki sieciujące pomiędzy oddalonymi od siebie (niekoniecznie przeciwległymi) jednostkami powtarzalnymi

[190,191]. Schemat struktury chitozanu usieciowanego według pierwszego mechanizmu przedstawiano na rysunku 26 [151,190]. Zaletą sieciowania chitozanu dialdehydami jest możliwość przeprowadzenia reakcji w fazie wodnej i umiarkowanych warunkach temperatury oraz pH [192]. Z drugiej strony dużym ograniczeniem pod względem potencjalnego zastosowania tak zmodyfikowanych membran czy zregenerowanych hydrożeli jest udokumentowana toksyczność dialdehydów, których pozostałości poreakcyjne są niezwykle trudne do usunięcia z sieciowanego materiału chitozanowego [192].



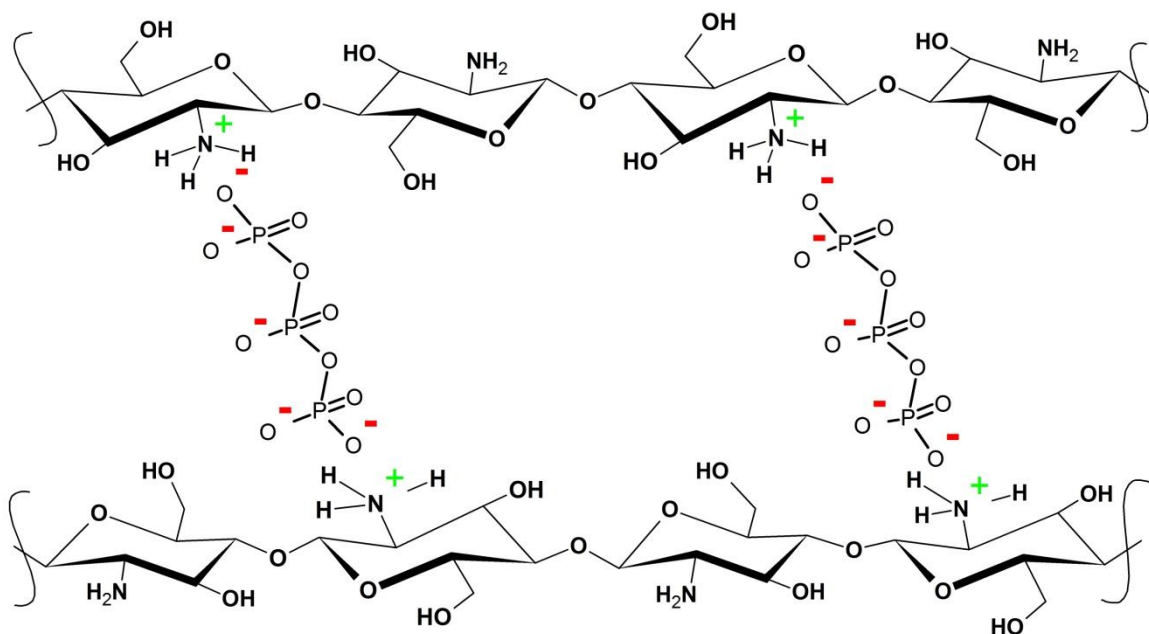
**Rysunek 26.** Schemat struktury chitozanu usieciowanego aldehydem glutarowym [151,190].

Alternatywą dla dialdehydów jako czynników sieciujących chitozan jest coraz bardziej popularna genipina, która jako związek pochodzenia naturalnego (pozyskiwana jest z owoców *Gardenia jasmioides*) wykazuje znikomą toksyczność, a jej biokompatybilność idealnie wpisuje się w ideę zastosowania chitozanu jako matrycy w inżynierii tkankowej [189,193]. Mechanizm sieciowania chitozanu tym związkiem opiera się na zastąpieniu grupy estrowej genipiny wiązaniem peptydowym z pierwszorzędową grupą aminową przy jednym z łańcuchów chitozanu i połączeniem w postaci trzeciorzędowej aminy z przeciwległym łańcuchem polimerowym (rysunek 27) [193].



**Rysunek 27.** Schemat struktury chitozanu usieciowanego genipiną [193].

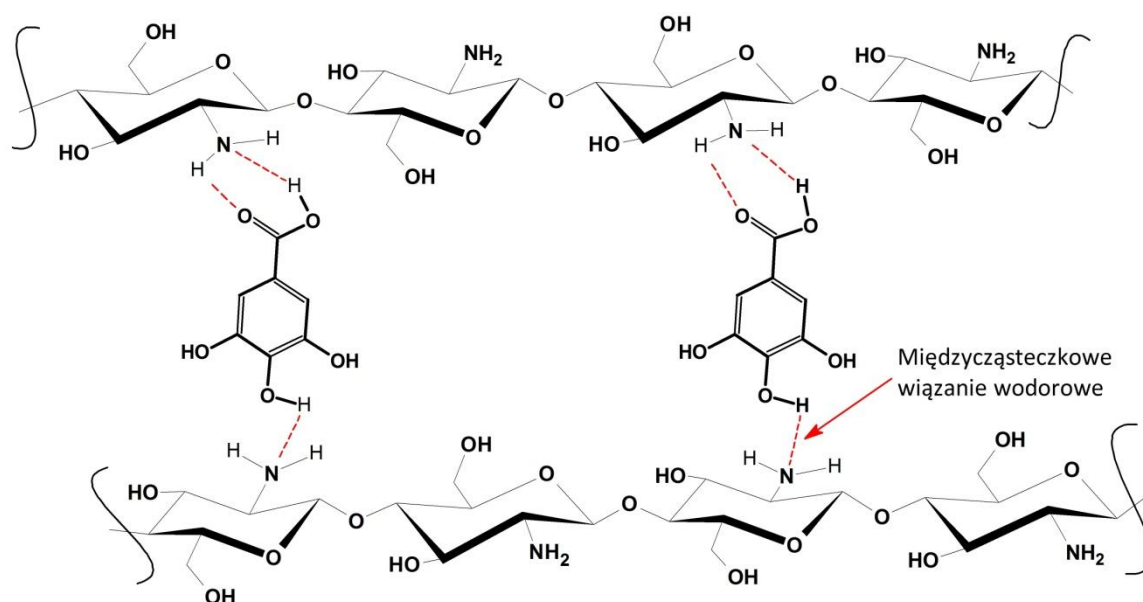
Zupełnie inne podejście do stabilizowania struktury przestrzennej łańcuchów polimerowych chitozanu stanowi strategia polegająca na wykorzystaniu polikationowego charakteru tego polisacharydu. Zdolność chitozanu do przyjmowania formy polielektrolitu w środowisku o obniżonym pH umożliwia wprowadzenie pomiędzy łańcuchy biopolimeru małych cząsteczkowych związków o charakterze jonowym [28,34,194]. Związki te poprzez oddziaływania z łatwymi do zjonizowania grupami aminowymi stabilizują trójwymiarowy układ makrocząsteczek chitozanu i efektywnie zapobiegają nadmiernemu pęcznieniu membran/hydrożeli [194]. Strukturę chitozanu zmodyfikowaną wiązaniami jonowymi z tripolifosforanem sodu przedstawiono na poniższym schemacie (rysunek 28) [195,196].



**Rysunek 28.** Schemat struktury chitozanu zmodyfikowanego tripolifosforanem sodu [195,196].

Materiały chitozanowe, których łańcuchy polimerowe zostały ustabilizowane oddziaływaniami jonowymi wykazują nieznacznie większą zdolność do absorbowania fazy dyspergującej niż ich odpowiedniki usieciowane wiązaniami kowalencyjnymi [38,192]. Wynika to z barku trwałego połączenia pomiędzy poszczególnymi jednostkami powtarzalnymi chitozanu, dzięki czemu możliwe jest osłabienie oddziaływań jonowych przez cząsteczki rozpuszczalnika i większa swoboda w przemieszczaniu się łańcuchów polisacharydu względem siebie [150,194,196]. Jako jonowe modyfikatory przestrzenne chitozanu stosowane są sole organiczne, nieorganiczne, kwasy oraz zasady. Do najczęściej wykorzystywanych zaliczyć należy: wodorotlenek sodu, tripolifosforan sodu, cytrynian sodu, kwas siarkowy (VI) [38,194].

Zarówno sieciowanie kowalencyjne jak i jonowa stabilizacja membran i hydrożeli chitozanowych przez zastosowanie odpowiedniego czynnika modyfikującego czy warunków procesu umożliwiają uzyskanie materiałów o pożądanych właściwościach. Niemniej jednak nie są to procesy pozbawione wad, które wynikają z ograniczeń w specyficznych dla danego modyfikatora oddziaływaniach z łańcuchem polimerowym [28]. Dlatego też wyodrębniono osobną grupę modyfikatorów sieci przestrzennej chitozanu, opierającą swoje działanie na wiązaniach wodorowych z grupami funkcyjnymi obecnymi w łańcuchu polisacharydu [197].

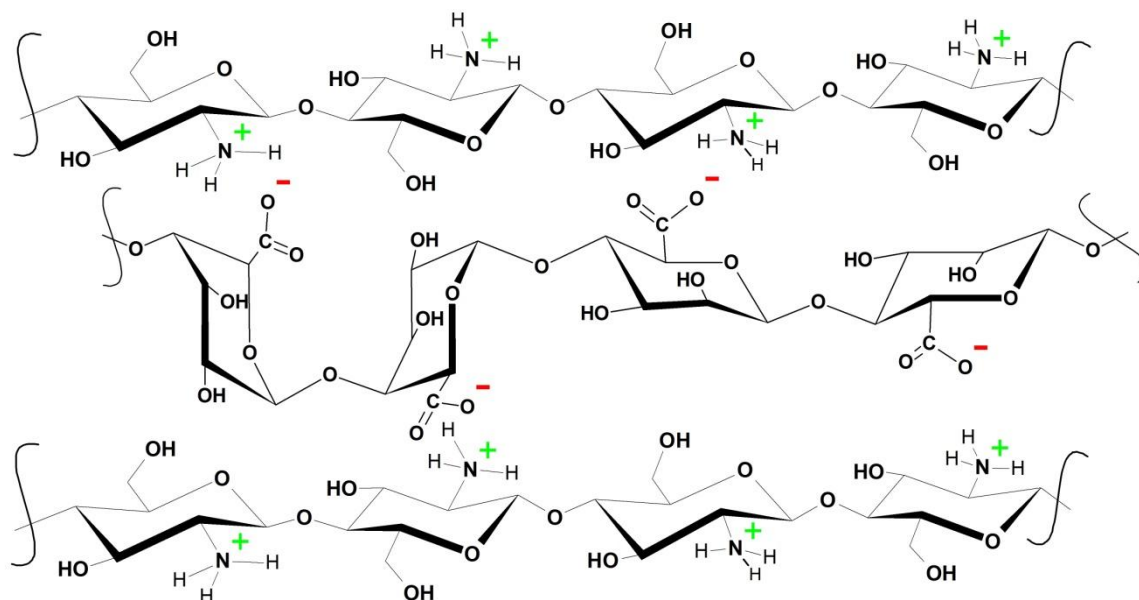


**Rysunek 29.** Schemat struktury chitozanu zmodyfikowanego kwasem galusowym [190,198].

Przykładem takiego podejścia może być modyfikacja membrany chitozanowej kwasem taninowym lub galusowym, gdzie grupy hydroksylowe cząsteczki modyfikatora oddziałują

z grupami funkcyjnymi łańcuchów polimerowych chitozanu na tyle silnie, że tworzą stabilną zwartą strukturę (rysunek 29) [190,198].

Pokrewną strategią do klasycznego sieciowania i stabilizacji przestrzennej membran chitozanowych z wykorzystaniem związków małowcząsteczkowych jest wprowadzenie pomiędzy łańcuchy polimerowe chitozanu innego polimeru [28]. Membrany będące mieszaniną dwóch lub więcej różnych polimerów są powszechnie stosowane w medycynie, a blendowanie chitozanu z innymi biopolimerami jest jedną ze skuteczniejszych metod zwiększenia wytrzymałości mechanicznej materiałów chitozanowych [131]. Wykorzystanie innego polimeru jako czynnika modyfikującego może odbywać się na dwa sposoby: (i) odpowiednio zmodyfikowane grupy funkcyjne w łańcuchu polimeru domieszkowego reagują z grupami aminowymi (lub ich pochodnymi) chitozanu i formują wiązania kowalencyjne, (ii) polimer domieszkowy ma charakter polianionowy, dzięki czemu po sprotonowaniu grup aminowych chitozanu wytwarzają się wiązania jonowe [144,199,200]. Przykładem pierwszej interakcji może być domieszkowanie chitozanu zredukowanym kwasem hialuronowym, gdzie na drodze reakcji pierwszorzędowej grupy aminowej i grupy aldehydowej wytwarzane są sieciujące wiązania iminowe [200]. W drugim przypadku niezwykle ważne jest aby polimer domieszkowy miał zdolność do tworzenia trwałej formy polianionowej w środowisku roztworu chitozanu, gdzie po zmieszaniu wytwarza się kompleks polielektrolitowy [144,199].

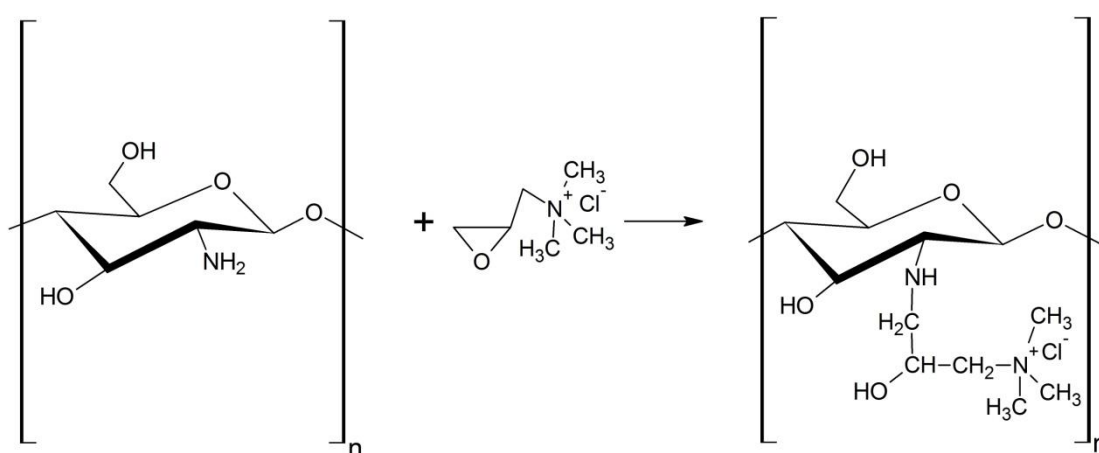


**Rysunek 30.** Schemat oddziaływań występujących w kompleksie polielektrolitowym chitozanu i alginianu sodu [144,199].

Dobrze poznanym i opisanym przykładem takiej formy stabilizowania membran i hydrożeli chitozanowych jest polielektrolit chitozanowo/alginianowy, którego struktura przedstawiona jest na powyższym schemacie (rysunek 30) [144,199].

Innowacyjnym podejściem do zagadnienia sieciowania chitozanu jest zastosowanie fotopolimeryzacji lub reakcji katalizowanych enzymatycznie [201,202]. Takie procesy mające zapewnić stabilizację membran i hydrożeli chitozanowych bez konieczności wprowadzania dodatkowych substancji (często toksycznych lub zmniejszających biokompatybilność), rozwijane są w kontekście inżynierii tkankowej [201]. W przypadku reakcji katalizowanej promieniowaniem UV wykorzystuje się pochodną chitozanu, w której niektóre grupy aminowe są zastąpione grupami azydkowymi [173,201]. Po odpowiednio długim naświetlaniu, grupy azydkowe są konwertowane do wysoce reaktywnych grup nitrenowych i łączą się wiązaniami kowalencyjnymi z pozostałymi grupami aminowymi chitozanu [201]. Sieciowanie enzymatyczne chitozanu również wymaga wcześniejszego zmodyfikowania struktury łańcucha polimerowego i podstawienia go grupami, które po kontakcie z odpowiednim enzymem utworzą reaktywne formy zdolne do formowania wiązań kowalencyjnych pomiędzy sąsiednimi łańcuchami polisacharydu [202].

Inną istotną modyfikacją z punktu widzenia wykorzystania membran chitozanowych w urządzeniach elektrochemicznych jest czwartorzędowanie. Chitozan poddany reakcji czwartorzędowania wykazuje wysoką zdolność do transportu anionów i może być stosowany jako elektrolit polimerowy w alkalicznych ogniwach paliwowych [203].



**Rysunek 31.** Schemat reakcji czwartorzędowania meru D-glukozaminowego chlorkiem glicydotrimetyloamoniowym [203].

Czwartorzędowanie chitozanu przeprowadza się przy pomocy jodku metylu lub chlorku glicydotrimetyloamoniowego [173,203]. Reakcję czwartorzędowania chlorkiem glicydotrimetyloamoniowym chitozanu przedstawiono na powyższym schemacie (rysunek 31) [203].

Sulfonowanie przeprowadza się w celu zwiększenia powinowactwa chitozanu do związków elektrofilowych, poprzez wprowadzenie reaktywnych anionowych grup funkcyjnych. Chitozan N-sulfonowany otrzymuje się poprzez traktowanie polisacharydu 1,3-propanosultonem, określony stopień przereagowania uzyskuje się kontrolując czas reakcji, temperaturę oraz stężenie reagentów [173,203]. O-sulfonowanie przeprowadza się przy pomocy czynników takich jak  $\text{SO}_3\text{-DMF}$  (podstawienie przy węglu C-3) lub  $\text{ClHSO}_3\text{-DMF}$  (podstawienie przy węglu C-6) [173,203].

Pokrewna do sulfonowania reakcja wprowadzania grupy fosforanowej do łańcucha polimerowego chitozanu polega na reakcji grupy aminowej przy węglu C-2 z kwasem ortofosforowym w obecności mocznika oraz DMF [173,203]. Inną metodą jest traktowanie chitozanu pięciotlenkiem fosforu w środowisku kwasu metanosulfonowego [173,203]. Możliwe jest także otrzymywanie chitozanu zawierającego grupy N-metylofosforowe lub O-etylofosfonowe. W pierwszym przypadku na grupę aminową chitozanu należy podziać kwasem ortofosforowym w środowisku formaldehydu. Grupy O-etylofosfonowe wprowadza się do makrocząsteczki przez reakcję grup hydroksylowych chitozanu z kwasem 2-chloroetylofosfonowym w środowisku wodorotlenku potasu i metanolu [173,203].

## **2.4. Membrany na bazie alginianów**

Alginian podobnie jak chitozan stanowi atrakcyjny materiał membranowy do zastosowań medycznych, elektrochemicznych czy w technikach separacji [22,25,37,139,142,144,145,147]. Rozpuszczalność soli sodowej alginianu w wodzie oraz łatwość wytrącenia polimeru z roztworu przy pomocy jonów dwuwartościowych lub czynników kwasowych sprawia, iż jest on łatwo przetwarzalny bez stosowania agresywnych reagentów [140].

### **2.4.1. Formowanie membran alginianowych**

Niska wytrzymałość mechaniczna filmów alginianowych powoduje, iż rzadko stosuje się je w czystej postaci, najczęściej wytwarzane są membrany z mieszaniny polimerów lub układy kompozytowe gdzie polisacharyd stanowi fazę rozpraszającą

[144,145]. Domieszkę polimerową stanowi najczęściej chitozan, który charakteryzuje się dobrą kompatybilnością z alginianem oraz zbliżonymi właściwościami chemicznymi [144,199].

Membrany na podstawie alginianu można wytwarzać dwoma metodami, zarówno techniką koagulacji z roztworu jak i odparowania rozpuszczalnika [147,204,205]. W metodzie koagulacyjnej wodny roztwór alginianu sodu wylewany jest do formy i traktowany czynnikiem wytrącającym, którym może być  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (membrana nieusieciowana) lub  $\text{CaCl}_2$  (membrana usieciowana jonami  $\text{Ca}^{2+}$ ). Zastosowanie chlorku wapnia jako czynnika sieciującego prowadzi do powstania struktury egg-box (rysunek 17), która może uwięzić w przestrzeniach między makrocząsteczkami resztki rozpuszczalnika utrudniając tym samym modyfikację hydrofobową membrany i ewentualne użycie jej w układach bezwodnych.

Metoda odparowania rozpuszczalnika stosowana jest zazwyczaj w przypadku wytwarzania membran alginianowo-chitozanowych. Zarówno charakter polikationowy chitozanu jak i polianionowy alginianu sodu sprawiają, że wytworzony w ten sposób film polielektrolitu wykazuje się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną w stosunku do czystej membrany alginianowej [144,205]. Zazwyczaj 1 – 2 % roztwór chitozanu w nisko stężonym kwasie octowym jest mieszany z 1 – 5 % wodnym roztworem alginianu sodu, a otrzymana homogeniczna mieszanina wylewana jest do otwartej formy z PTFE pokrytej woskiem oddzielającym lub szkła pokrytego warstwą teflonową. Uformowanie właściwej membrany następuje pod zmniejszonym ciśnieniem po przez odparowanie rozpuszczalnika w temperaturze 30 – 37 °C [204]. Uformowana membrana wyjmowana jest z formy i przemywana wodą lub etanolem w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika.

#### **2.4.2. Modyfikacja membran alginianowych**

Ze względu na obecność w makrocząsteczkach alginianu grup hydroksylowych membrany wytworzone na jego podstawie można modyfikować w podobny sposób co filmy celulozowe czy chitozanowe [206,207].

Modyfikacja membrany polegająca na wprowadzeniu alifatycznych grup silanowych do makrocząsteczki alginianu prowadzi do zmiany charakteru hydrofilowego membrany na hydrofobowy i w konsekwencji daje możliwość zastosowania jej w układach bezwodnych. Jako czynnik wprowadzający grupy silanowe stosowany jest metylotrichlorosilan [206].



Obecność grup hydroksylowych w cząsteczce alginianu pozwala na kowalencyjne sieciowanie go zarówno czynnikami estryfikującymi jak i eteryfikującymi. Niemniej jednak reakcje te mają marginalne znaczenie ze względu na możliwość odwracalnej modyfikacja struktury przestrzennej przez zastosowanie dwuwartościowych jonów (najczęściej  $\text{Ca}^{2+}$ ) [208,209]. Modyfikacja ta skutkuje zamknięciem jonu w przestrzeni pomiędzy sąsiednimi merami (rysunek 17) i powstaniem oddziaływań jonowych pomiędzy ułożonymi równoległe do siebie blokami guluronowymi należącymi do dwóch różnych makrocząsteczek [208]. Zmodyfikowany jonami wielowartościowymi alginian jest nierozpuszczalny w wodzie i wykazuje właściwości materiału hydrożelowego [208,209].

Sulfonowanie alginianu ma na celu wprowadzenie do łańcucha polimerowego reaktywnych grup funkcyjnych o charakterze anionowym, które zwiększą jego powinowactwo do związków elektrofilowych. Reakcję przeprowadzana jest dwuetapowo, najpierw aktywując grupy hydroksylowe alginianu, a następnie traktując mieszaninę reakcyjną kwasem 3-amino-1-propanosulfonowym w środowisku wodnym [207].

### **3. MATERIAŁY POLISACHARYDOWE W KONDENSATORZE ELEKTROCHEMICZNYM**

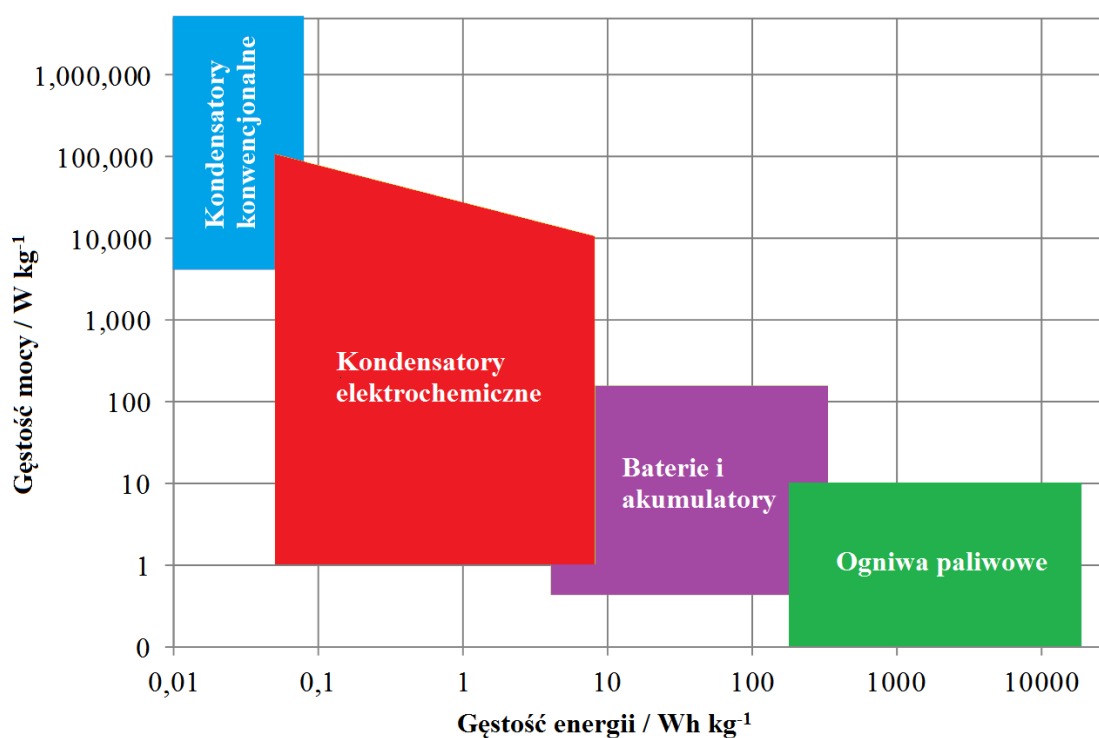
Rozpatrując polimery pochodzenia naturalnego w kontekście potencjalnego wykorzystania ich w konstrukcji urządzeń elektrochemicznych szczególną uwagę należy zwrócić na polisacharydy, które aktualnie stanowią realną alternatywę dla powszechnie stosowanych polimerów syntetycznych. Główne atuty biopolisacharydów jako grupy związków w postaci: braku toksyczności, szerokiej dostępności czy niskiego kosztu pozyskania, dodatkowo wsparte możliwością dywersyfikacji źródeł pozyskania i uniezależnienia ich od perturbacji na światowych rynkach surowców, powodują znaczny wzrost zainteresowania nimi środowiska badawczo-rozwojowego. W przypadku urządzeń elektrochemicznych dodatkowym argumentem przemawiającym za stosowaniem polisacharydów pochodzenia naturalnego jest ich stabilność elektrochemiczna i inertność w stosunku do większości stosowanych elektrolitów (zarówno układów wodnych jak i organicznych), co dodatkowo predysponuje tę grupę biopolimerów do wykorzystania jako separatory, spoiwo elektrod czy stałe lub hydrożelowe elektrolity polimerowe.

#### **3.1. Kondensator elektrochemiczny**

Kondensator jest jednym z podstawowych i najdłużej znanych urządzeń pozwalających na magazynowanie i praktyczne wykorzystanie energii elektrycznej, pierwszy kondensator zwany butelką lejdejską skonstruowano już w połowie XVIII wieku [210]. Według ogólnej definicji, będącej jednocześnie podstawą do klasyfikacji urządzenia jako kondensator, jest to układ dwóch lub więcej przewodników, odizolowanych od siebie dielektrykiem (izolatorem) i umieszczonych w obudowie. Definicja ta precyzyjnie opisuje konwencjonalny kondensator płaski, niemniej jednak idea źródła energii, w którym jest ona gromadzona w postaci ładunku elektrycznego dzięki siłom elektrostatycznym doczekała się licznych modyfikacji i w wyniku rozwoju technologicznego można dziś wyróżnić kilka odmiennych konstrukcyjnie typów urządzeń [210,211]. Poszczególne rodzaje kondensatorów różnią się między sobą przede wszystkim zastosowanymi do ich konstrukcji materiałami (zarówno elektrodowymi jak i dielektrycznymi), a to z kolei wpływa znacząco na mechanizm magazynowania ładunku elektrycznego (choć co do zasady nadal w tym celu wykorzystywane są siły elektrostatyczne) [210,212].

Obszar zastosowania praktycznego kondensatora zależy w dużej mierze od charakteryzującego go stosunku gęstości mocy do gęstości energii. Przykładowo konwencjonalne kondensatory elektrolityczne charakteryzują się bardzo wysoką wartością

gęstości mocy w niskim zakresie gęstości energii. Oznacza to, iż nie nadają się one do długotrwałego magazynowania energii, natomiast mogą być w krótkim czasie naładowane i rozładowane, stanowiąc doraźne źródło wysokiej mocy co predysponuje je do wykorzystania jako pasywne elementy w elektronice [212]. Z kolei kondensatory elektrochemiczne charakteryzują się zarówno relatywnie wysoką gęstością dostępnej mocy jak i szerokim zakresem gęstości energii. Pozwala to na zastosowanie ich w charakterze urządzeń zasilających, co prawda o niższej gęstości energii niż na przykład ogniwa Li-ion, ale za to o dużo wyższej mocy, wypełniając lukę pomiędzy kondensatorami konwencjonalnymi a bateriami/akumulatorami. Zależność gęstości mocy od gęstości energii dla poszczególnych grup urządzeń elektrochemicznych przedstawia wykres Ragone'a (rysunek 32) [212,213].



**Rysunek 32.** Porównanie gęstości mocy i energii dla różnych źródeł energii (wykres Ragone'a) [212,213].

### 3.1.1. Podział kondensatorów elektrochemicznych

Kondensatory elektrochemiczne stanowią dużą i zróżnicowaną grupę urządzeń, które zazwyczaj stosowane są do magazynowania energii. Ze względu na różne możliwe mechanizmy gromadzenia ładunku elektrycznego nie można jednoznacznie zdefiniować planu ich budowy, nie mniej jednak w najprostszej i pierwotnej wersji kondensator elektrochemiczny można opisać jako dwie elektrody wykonane z materiału o dużej

powierzchni właściwej, które po zanurzeniu w elektrolicie są odseparowane od siebie przestrzennie warstwą umożliwiającą segregację jonów pod wpływem przyłożonego napięcia [210,212]. Niezależnie od zastosowanych materiałów czy rodzaju elektrolitu, kondensatory elektrochemiczne są urządzeniami, które oferują wysoką gęstość mocy uzyskiwaną w szerokim zakresie gęstości energii (rysunek 32) [212,213]. Taka charakterystyka energetyczna stawia je pomiędzy klasycznymi kondensatorami (wysoka moc) a ogniwami (wysoka energia), tak więc mogą być one rozpatrywane jako potencjalne urządzenia wspomagające działanie systemów ogniw lub w niektórych przypadkach zastąpić je w przechowywaniu energii elektrycznej. Ponadto kondensatory elektrochemiczne niepodzielnie królują w specyficznych zastosowaniach, gdzie konieczne jest dostarczenie/odebranie dużej ilości energii w krótkim czasie oraz długa żywotność urządzenia [210,214].

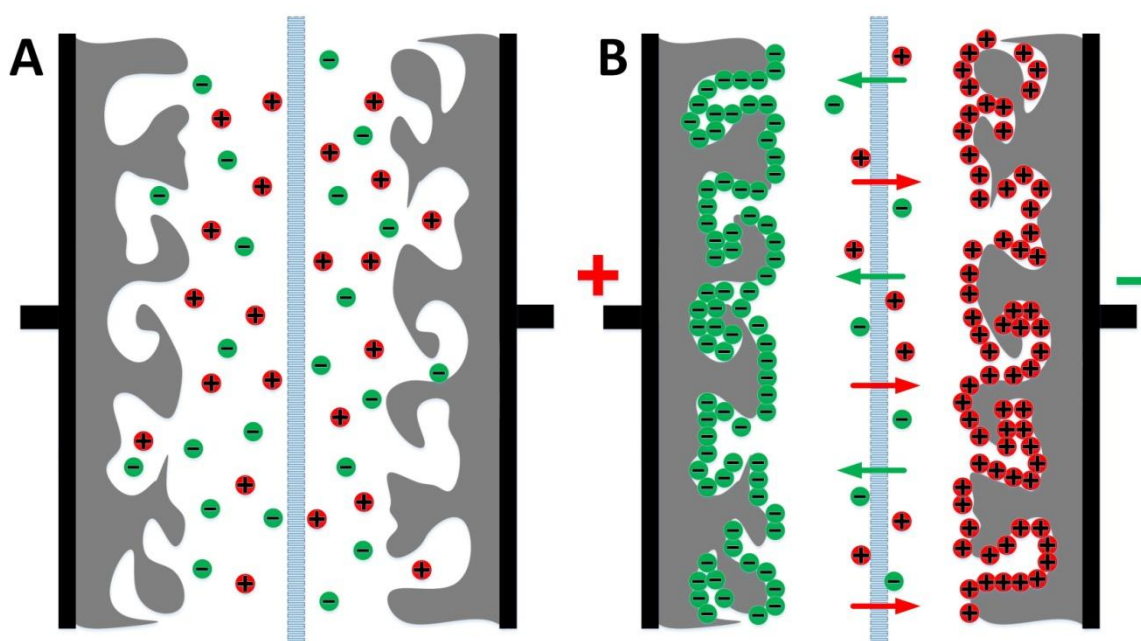
W zależności od materiałów wykorzystanych do konstrukcji kondensatora elektrochemicznego i mechanizmu przechowywania ładunku elektrycznego, urządzenia te można podzielić na trzy główne grupy: (i) kondensatory podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC), (ii) kondensatory pseudopojemnościowe oraz (iii) układy hybrydowe [214].

### **3.1.1.1. Kondensator podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC)**

EDLC mogą występować w różnych wariantach konstrukcyjnych i różnić się między sobą rodzajem zastosowanego materiału elektrodowego, elektrolitem czy separatorem, jednakże niezależnie od tego mechanizm ich działania pozostaje niezmienny [211,212]. Magazynowanie energii w EDLC opiera się na wykorzystaniu podwójnej warstwy elektrycznej (EDL), która wytwarza się na granicy faz stałej elektrody i płynnego elektrolitu. W warstwie tej indukowanej przez polaryzację elektrod urządzenia możliwe jest magazynowanie ładunku elektrostatycznego w postaci odwracalnie zaadsorbowanych jonów elektrolitu [210,211,212]. Wykorzystanie granicy faz jako swoistego materiału dielektrycznego w połączeniu z materiałami elektrodowymi o wysoce rozwiniętej powierzchni właściwej, pozwala na uzyskanie w EDLC kilkusetkrotnie większej pojemności i gęstości energii (w przeliczeniu na gram materiału elektrodowego) niż w konwencjonalnych kondensatorach [210].

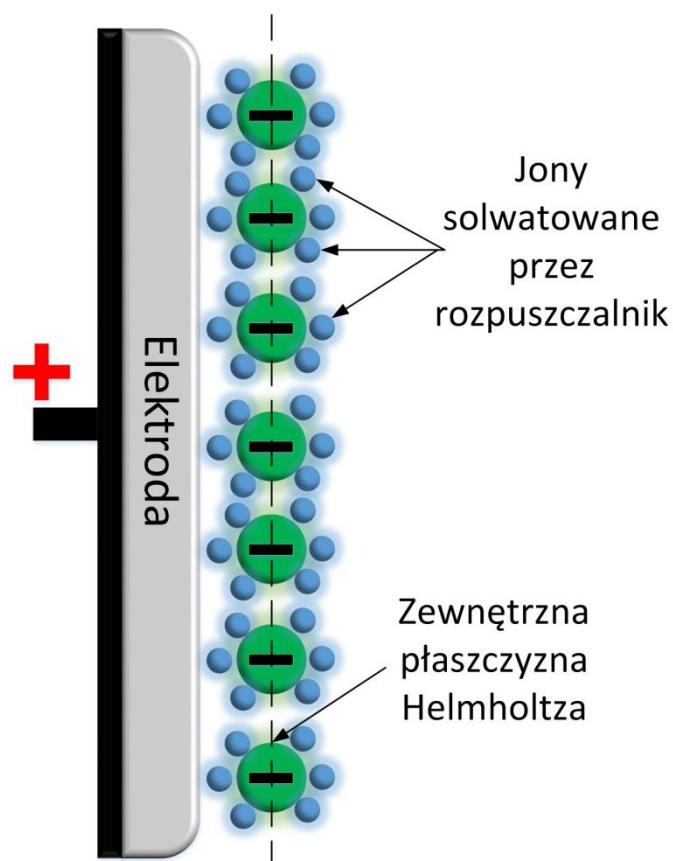
Modelowy EDLC opisuje się zazwyczaj jako symetryczne urządzenie zbudowane z dwóch polaryzowalnych elektrod wykonanych z materiału o dużej porowatości, które zanurzone są w ciekłym elektrolicie. Przestrzenie elektrod EDLC są oddzielone od siebie warstwą porowatego separatora, który pełni rolę zabezpieczenia przed zwarcie elektrod

[210,212]. Ładowanie EDLC polega na migracji i segregacji jonów elektrolitu w wyniku polaryzacji elektrod i odwracalnej adsorpcji jonów na ich rozwiniętej powierzchni, w wyniku czego na granicy faz elektroda/elektrolit stopniowo łąduje się podwójna warstwa elektryczna. Każda z elektrod przyciąga jony o ładunku przeciwnym do jej polaryzacji, a proces ten trwa do zrównoważenia ładunków i ograniczony jest maksymalnym napięciem pracy urządzenia wynikającym ze stabilności elektrochemicznej jego komponentów. Rozładowanie kondensatora i uwolnienie zgromadzonej energii następuje po odłączeniu przyłożonego napięcia polaryzującego elektrody i włączeniu EDLC w układ poboru mocy. Schemat procesu ładowania i rozładowania modelowego EDLC przedstawiono na rysunku 33 [212].



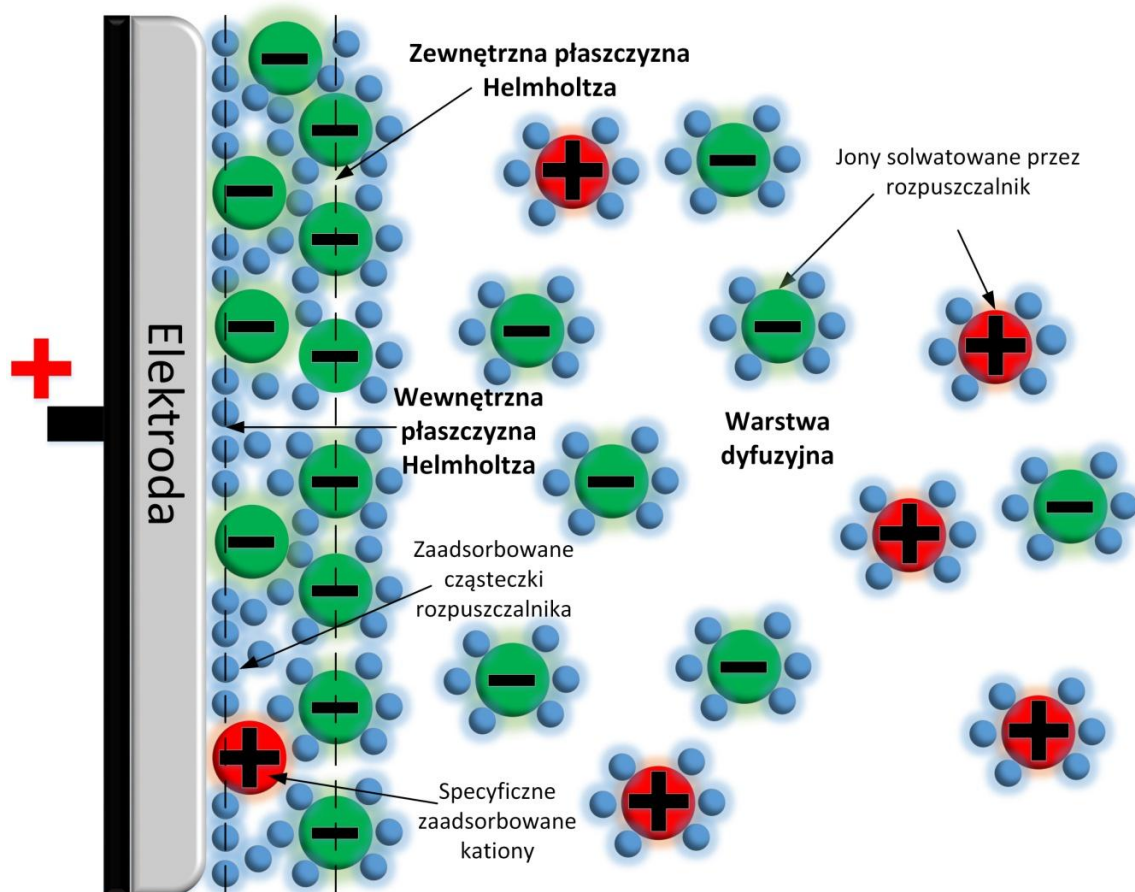
**Rysunek 33.** Schematyczne przedstawienie EDLC w stanie spoczynku (A) oraz w stanie naładowania (B) [212].

Idea elektrycznej warstwy podwójnej po raz pierwszy została przedstawiona przez Helmholtza. Zdefiniowano ją wtedy jako cienką warstwę jonów elektrolitu powstającą przy powierzchni stałej elektrody w wyniku różnic potencjałów elektrody oraz elektrolitu. Taki układ można przyrównać do konwencjonalnego kondensatora płaskiego, gdzie poprzez analogię jedną z okładzin stanowi powierzchnia spolaryzowanej elektrody, a drugą formującą się od strony roztworu sztywna warstwa jonów o przeciwnym ładunku. Rolę materiału dielektrycznego w takim wypadku pełni granica faz stałej elektrody z ciekłym elektrolitem (rysunek 34) [215].



**Rysunek 34.** Model podwójnej warstwy elektrycznej zaproponowany przez Helmholtza [210,215].

Koncepcja Helmholtza była wielokrotnie kwestionowana (model dyfuzyjny Gouya-Chapmana), a także modyfikowana i rozszerzana (modele Sterna czy Bockrisa-Devanathana-Mullera) [210,215]. Ewolucja pojęcia elektrycznej warstwy podwójnej obejmuje zmiany, w których zwrócono uwagę między innymi na ruchy termiczne jonowych nośników ładunku, selektywną adsorpcję jonów na granicy faz czy też występowanie niesolwatowanych przez cząsteczki rozpuszczalnika jonów [210,215]. Ostatecznie łącząc najnowsze koncepcje i odkrycia wyklarowano spójny model elektrycznej warstwy podwójnej, który składa się z trzech głównych elementów: (i) warstwy specyficznie zaadsorbowanych niesolwatowanych jonów elektrolitu i cząsteczek polarnego rozpuszczalnika znajdujących się bezpośrednio przy powierzchni elektrody i zorientowanych wedle kierunku pola elektrycznego (wewnętrzna warstwa Helmholtza), (ii) sztywnej warstwy solwatowanych jonów (zewnętrzna warstwa Helmholtza) oraz (iii) występującej od strony roztworu warstwy dyfuzyjnej [210,215]. Pełen model według uzupełnionej koncepcji elektrycznej warstwy podwójnej przedstawiono na poniższym rysunku (rysunek 35) [210,215].



**Rysunek 35.** Rozszerzony model elektrycznej warstwy podwójnej [210,215].

Kluczowym z punktu widzenia charakterystyki mocy i energii EDLC jest zastosowanie do jego konstrukcji odpowiednich materiałów zapewniających wysoką efektywność procesu odwracalnej adsorpcji jonów elektrolitu. Dlatego też zagadnienia dotyczące właściwego doboru czy innowacji w zakresie materiałów elektrodowych, separatorów jak i elektrolitów stanowią istotny obszar badawczy, przyczyniający się do upowszechnienia EDLC w zastosowaniach komercyjnych.

Najintensywniejsze prace badawcze zwyczajowo są prowadzone w zakresie wytwarzania elektrod, a to ze względu na silną zależność pojemności EDLC od aktywnej powierzchni właściwej zastosowanego materiału elektrodowego [210,216]. Uzyskanie jak największego rozwinięcia powierzchni właściwej elektrody jest intuicyjną i najczęściej stosowaną metodą zwiększenia pojemności EDLC. Należy jednak pamiętać, że aby materiały elektrodowe spełniały swoją rolę efektywnie, konieczne jest uzyskanie odpowiedniego balansu pomiędzy tą cechą a innymi wymaganiami takim jak: wysokie przewodnictwo elektronowe, odpowiednia porowatość i rozkład wielkości porów oraz inertność elektrochemiczna i chemiczna względem elektrolitu [210]. W związku z tym do produkcji elektrod EDLC najpowszechniej wykorzystuje się materiały węglowe, których

właściwości w dużej mierze odpowiadają wyżej wymienionym wymaganiom, a dodatkowo już na etapie syntezy możliwa jest ich optymalizacja pod względem wielkości i rozkładu porów [217]. Spośród materiałów węglowych niekwestionowanym liderem pod względem częstości zastosowania w EDLC jest sproszkowany węgiel aktywny, który otrzymywany jest w procesie karbonizacji rozmaitych organicznych prekursorów i poddawany późniejszej aktywacji przy pomocy pary wodnej lub roztworu wodorotlenku potasu [210,218,219]. Podczas etapu aktywacji wytwarzana jest struktura porowata materiału, której odpowiednia charakterystyka ma znaczący wpływ (zaraz po powierzchni właściwej) na możliwość magazynowania ładunku w EDLC [210]. Odpowiedni stosunek ilości mikroporów ( $< 2$  nm) do mezoporów (2 – 50 nm) wpływa odpowiednio na ilościową adsorpcję i transport jonów do miejsca adsorpcji, a więc także na pojemność układu. Istotną wadą węgla aktywnego jest jego relatywnie niskie przewodnictwo elektronowe, niemniej jednak na etapie formowania elektrod eliminuje się tę niedoskonałość przez niewielki dodatek czynnika przewodzącego (sadzy lub nanorurek węglowych) [59,218]. Pojemność EDLC z elektrodami z węgla aktywnego i wodnym roztworem elektrolitu wynosi 100 – 400 F g<sup>-1</sup>, natomiast w układach organicznych zawiera się w przedziale od 120 do 150 F g<sup>-1</sup> [210].

Również rodzaj zastosowanego elektrolitu ma znaczący wpływ na charakterystykę elektrochemiczną EDLC, gdyż od wartości napięcia jego rozkładu uzależnione jest napięcie pracy kondensatora. Elektrolity ciekłe znajdujące zastosowanie w EDLC można podzielić na trzy główne grupy: (i) elektrolity wodne, (ii) elektrolity organiczne, i (iii) ciecze jonowe. Ciekłe elektrolity na bazie wody są najczęściej roztworami soli nieorganicznych, kwasów lub zasad [210,212]. Charakteryzują się one wysokim przewodnictwem jonowym ( $> 1$  S cm<sup>-1</sup>), relatywnie niskim kosztem oraz brakiem toksyczności [210]. Istotną wadą ograniczającą zastosowanie elektrolitów na bazie wody jest dość wąski jak na wymagania stawiane urządzeniom elektrochemicznym, zakres napięcia pracy limitowany przez napięcie rozkładu cząsteczki wody (1,23 V) i wpływający bezpośrednio na maksymalną gęstość energii EDLC [210]. Osobną grupą ciekłych elektrolitów stosowanych w urządzeniach elektrochemicznych są roztwory soli organicznych w aprotycznych rozpuszczalnikach, umożliwiając one osiągnięcie wyższego niż w przypadku elektrolitów wodnych napięcia pracy (od 2,5 do 2,7 V) [210]. Szerszy zakres napięcia pracy przekłada się na polepszenie charakterystyk elektrochemicznych urządzenia (wyższa gęstość energii i mocy), jednak relatywnie niskie (10 – 60 mS cm<sup>-1</sup>) w porównaniu do układów wodnych ( $> 1$  S cm<sup>-1</sup>) przewodnictwo elektrolitów na bazie soli



organicznych niweluje ten efekt. Ponadto elektrolity organiczne charakteryzują się znaczną toksycznością, palnością i są wrażliwe na obecność śladowych ilości wody. Z ciekłych elektrolitów organicznych można jednak wyszczególnić pewną podgrupę soli charakteryzującą się niską temperaturą topnienia ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), małą lotnością par i palnością oraz brakiem toksyczności, a są to ciecze jonowe [210,212]. Niestety zniwelowanie większości mankamentów elektrolitów organicznych okupione jest znacznym spadkiem przewodnictwa nawet do zakresu  $0,1 - 10\text{ mS cm}^{-1}$ . Niemniej jednak, prowadzone prace nad odpowiednią kompozycją i doбором jonów cząsteczki pokazują, iż możliwa jest synteza cieczy jonowej o wartości w górnym zakresie przewodnictwa oraz wysmienitej stabilności elektrochemicznej, która umożliwia pracę urządzenia nawet do napięcia  $6\text{ V}$  [210].

W przypadku wykorzystania w EDLC elektrolitu ciekłego, konieczne jest również zastosowanie separatora. Jest to obok elektrod jeden z najistotniejszych elementów strukturalnych kondensatorów elektrochemicznych, występuje on zazwyczaj w formie cienkiej porowatej membrany, umieszczonej pomiędzy elektrodami [210,212]. Główną funkcją separatora jest fizyczne oddzielenie przestrzeni elektrod i niedopuszczenie do ich zwarcia elektrycznego, przy jednoczesnym umożliwieniu migracji jonów elektrolitu do podczas ładowania kondensatora [220]. Mimo pełnienia z pozoru prostej funkcji jest to element konstrukcyjny EDLC mający bezpośredni wpływ na jego charakterystykę elektrochemiczną [220]. W związku z tym materiał z którego wykonany jest separator musi charakteryzować się szeregiem właściwości, które umożliwią niezakłóconą kompensację ładunku pomiędzy spolaryzowanymi elektrodami, tak więc: dobra kompatybilność z materiałem elektrodowym, stabilność elektrochemiczna, inertność względem elektrolitu oraz wysoka wytrzymałość mechaniczna są w tym przypadku wysoce pożądanymi cechami [221]. Jako separatory w EDLC stosowane są najczęściej polimery syntetyczne takie jak poli(fluorek winilidenu) [220] czy poli(propylen), ale również włókniny i maty szklane czy polimery pochodzenia naturalnego (celuloza) [221,222].

Konieczność przestrzennego rozdzielenia elektrod w EDLC z ciekłym elektrolitem, a co za tym idzie skomplikowanie jego konstrukcji o separator, zrodziło ideę modyfikacji tego elementu i wykorzystania go również w celu wyeliminowania niebezpieczeństwa wycieku elektrolitu [212]. W ten sposób do schematów budowy EDLC wprowadzono pojęcie elektrolitów stałych, które zastępując swoje ciekłe odpowiedniki zdecydowanie upraszczają proces montażu kondensatora. Wśród stałych elektrolitów stosowanych

w EDLC można wyróżnić dwie główne grupy: (i) stałe elektrolity polimerowe oraz (ii) żelowe/hydrożelowe elektrolity polimerowe, wspólną cechą obu tych zbiorów jest zastosowanie polimerów jako matrycy dla czynnika przewodzącego [210,223–226]. Stałe elektrolity polimerowe mają postać matrycy polimerowej oraz rozproszonej w niej soli bez dodatku rozpuszczalnika ciekłego. Jony soli migrując w objętości elektrolitu zapewniają dobre przewodnictwo jonowe materiału, przykładem takiego układu może być wykonana z poli(alkoholu winylowego) matryca uzupełniona fazą rozproszoną w postaci chlorku litu [227]. W kontraście do pierwszej grupy, struktura elektrolitów żelowych/hydrożelowych ma postać matrycy polimerowej immobilizującej ciekły roztwór soli będący właściwym medium transportu jonów [224,225]. Obecność fazy ciekłej zdecydowanie zwiększa przewodnictwo jonowe w stosunku do stałych elektrolitów polimerowych, a co za tym idzie również efektywność elektrolitów żelowych/hydrożelowych. Rozwiązanie to jest jednak okupione pewnymi niedogodnościami, takimi jak możliwe nadmierne pęcznienie matrycy polimerowej, czy zdecydowanie większa grubość elektrolitu w stosunku do separatorów EDLC czy nawet stałych elektrolitów polimerowych [38,224,226,227]. Jako matryce dla elektrolitów żelowych/hydrożelowych stosowane są syntetyczne polimery takie jak poli(akrylonitryl), poli(tlenek etylenu) czy poli(flourek winilidenu), mogą one być jednak z powodzeniem zastąpione przez przyjazne środowisku biopolimery takie jak chitozan czy alginian [38,59,136,145,204,225].

Dualna funkcja elektrolitów stałych polegająca na separowaniu przestrzennym elektrod oraz pośredniczeniu w migracji jonów pomiędzy nimi, wymusza specyficzne właściwości w odniesieniu do materiałów z jakich są wykonane. Oprócz wymagań stawianych klasycznym separatorom (dobra kompatybilność z materiałem elektrodowym, stabilność elektrochemiczna oraz wysoka wytrzymałość mechaniczna), elektrolity stałe muszą charakteryzować się elastycznością, wysoką wartością przewodnictwa jonowego oraz stabilnością chemiczną względem zastosowanego nośnika ładunku [210].

### **3.1.1.2. Kondensatory pseudopojemnościowe**

Elektrochemiczne kondensatory pseudopojemnościowe magazynują ładunek wykorzystując szybkie i odwracalne powierzchniowe reakcje redoks przebiegające na powierzchni elektrody tlenkowej [210,212,213]. Urządzenia te zamiast elektrostatycznego mechanizmu działania znanego z EDLC wykazują zdolność do akumulacji ładunku w sposób elektrochemiczny. Tak zwana pseudopojemność, której źródłem nie są oddziaływania elektrostatyczne w pewnym zakresie ściśle zaplanowanych, szybkich

i odwracalnych reakcji redoks może zdecydowanie poprawić charakterystykę energetyczną w odniesieniu do konwencjonalnego EDLC, niestety powoduje ona również znaczne ograniczenie ilości cykli pracy urządzenia [210,212].

Jako materiały elektrodowe do konstrukcji pseudokondensatorów, wykorzystuje się zazwyczaj tlenki metali takie jak:  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  czy  $\text{MnO}_2$  [210,212]. Tlenki te dzięki wysokiej wartości przewodnictwa i możliwości występowania atomu metalu głównego na różnych stopniach utlenienia pozwalają na konstrukcję urządzeń o wysokiej pojemności właściwej dochodzącej do  $700 \text{ F g}^{-1}$  [214]. W kondensatorach pseudopojemnościowych wykorzystuje się także polimery przewodzące takie jak: poli(anilina), poli(pirol), poli(tiofen) [210,212]. Pełnią one rolę modyfikatora materiału elektrodowego, pokrywając cienką warstwą powierzchnię elektrody i zwiększając pojemność oraz stabilność pracy urządzenia [210,212]. W pseudokondensatorach do konstrukcji których wykorzystano polimery przewodzące stosuje się elektrolity bezwodne co pozwala na osiągnięcie napięcia pracy nawet do 3 V.

### **3.1.1.3. Układy hybrydowe**

Hybrydowe układy magazynowania energii wykorzystują do tego celu zarówno elektrostatyczny jak i elektrochemiczny mechanizm gromadzenia ładunku elektrycznego [214]. Są to urządzenia o niesymetrycznej budowie, w których połączono elementy występujące w EDLC takie jak elektroda pojemnościowa oraz znane z kondensatorów pseudopojemnościowych elektrody tlenkowe lub pochodzącą z ogniw elektrodę na bazie materiału węglowego interkalowanego litem. Umiejętne połączenie tych dwóch różnych mechanizmów magazynowania energii skutkuje powstaniem urządzenia o zdecydowanie wyższej jej gęstości niż w EDLC, przy jednoczesnym zachowaniu relatywnie dobrej stabilności i powtarzalności cykli pracy w porównaniu z kondensatorami pseudopojemnościowymi [214]. Najczęściej do konstrukcji urządzeń hybrydowych wykorzystywane są elektrody pseudopojemnościowe wykonane z  $\text{MnO}_2$ , które w połączeniu z elektrolitem wodnym dają synergiczny efekt podwyższenia możliwego napięcia pracy w stosunku do analogicznych symetrycznych kondensatorów EDLC [210]. Jako materiał elektrodowy można zastosować także  $\text{PbO}_2$ , którego połączenie z elektrodą EDLC w środowisku wodnego roztworu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  również umożliwia podwyższenie napięcia pracy (do 2,25 V) [210]. Taka charakterystyka elektrochemiczna pozwala na rozpatrywanie układów hybrydowych w kontekście potencjalnych zamienników EDLC

czy ogniów (w obszarze średniego napięcia pracy), w przypadku gdy w stosunku do urządzenia nie stawia się wysokich wymagań co do ilości efektywnych cykli pracy.

### 3.1.2. Parametry charakterystyczne kondensatora elektrochemicznego

Kondensatory elektrochemiczne podobnie jak kondensatory konwencjonalne i inne źródła energii charakteryzuje się wielkościami fizycznymi, które określają ich zdolność do gromadzenia energii (najczęściej w postaci ładunku elektrostatycznego) oraz wydajność procesu jej uwalniania.

Podstawową wielkością określającą możliwości urządzenia w zakresie gromadzenia ładunku elektrycznego opisuje parametr pojemności, który można zdefiniować jako stosunek ładunku elektrycznego zgromadzonego na każdej z elektrod do różnicy potencjałów między nimi [210]. Zależność tą opisuje poniższe równanie (równanie 3) [210]:

$$C = \frac{dQ}{dU} \quad (3)$$

gdzie:

$C$  – pojemność [F],

$dU$  – zakres napięcia [V],

$dQ$  – zgromadzony ładunek [C].

W przypadku EDLC pojemność urządzenia jest ściśle powiązana z pojemnością elektrycznej warstwy podwójnej powstającej na elektrodzie. Ta z kolei jest wprost proporcjonalna do bezwzględnej przenikalności elektrycznej elektrolitu i powierzchni aktywnej materiału elektrodowego oraz odwrotnie proporcjonalna do grubości EDL. Zależność tą opisuje poniższe równanie (równanie 4) [212,213]:

$$C_{dl} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (4)$$

gdzie:

$C_{dl}$  – pojemność warstwy podwójnej [F],

$A$  – powierzchnia aktywna elektrody [ $m^2$ ],

$\epsilon_r \epsilon_0$  – przenikalność elektryczna elektrolitu [ $F m^{-1}$ ],

$d$  – grubość podwójnej warstwy elektrycznej [m].

Rozpatrując przypadek symetrycznego EDLC należy zauważyć, że na każdej z elektrod urządzenia wytwarza pod wpływem przyłożonego zewnętrznego napięcia odrębna elektryczna warstwa podwójna. W związku z tym upraszczając, że ilość zgromadzonego ładunku w obrębie każdej z warstw jest jednakowa, aby określić pojemność właściwą pojedynczej elektrody EDLC należy zastosować równanie (równanie 5):

$$C_E = \frac{2 \times C_{EDLC}}{m_e} \quad (5)$$

gdzie:

$C_E$  – pojemność właściwa pojedynczej elektrody urządzenia [ $F \text{ g}^{-1}$ ],

$C_{EDLC}$  – pojemność urządzenia wyznaczona metodą empiryczną [F],

$m_e$  – masa pojedynczej elektrody [g].

Energię EDLC podobnie jak pojemność wyraża się najczęściej w przeliczeniu na jednostkę masy urządzenia (energia właściwa). Gęstość energii zależy od ilości zgromadzonego ładunku na elektrodach urządzenia oraz od różnicy potencjałów między nimi [210]. Maksymalną energię kondensatora można wyrazić poniższym równaniem (równanie 6) [210]:

$$E = \frac{1}{2} C U^2 \quad (6)$$

gdzie:

$E$  – maksymalna energia zgromadzona w kondensatorze [J],

$C$  – pojemność [F],

$U$  – napięcie [V].

Moc kondensatorów podobnie jak energię wyraża się najczęściej w przeliczeniu na jednostkę masy urządzenia (gęstość mocy). Maksymalna moc kondensatora może być opisana poniższą zależnością (równanie 7) [210,214]:

$$P = \frac{U^2}{4R_s} \quad (7)$$

gdzie:

$P$  – maksymalna moc kondensatora [W],

$U$  – napięcie [V],

$R_s$  – rezystancja zastępcza[ $\Omega$ ].

### **3.2. Chitozan w kondensatorze elektrochemicznym**

Chitozan w elementach konstrukcyjnych kondensatorów elektrochemicznych charakteryzuje się wieloma właściwościami pożądanymi zarówno w kontekście prekursora materiałów elektrodowych jak i matrycy dla stałych i pseudostałych elektrolitów polimerowych. Ponadto, niski koszt pozyskania i łatwość przetwarzania w inne formy użytkowe sprawiają, iż w skali przemysłowej stanowi on jeden z nielicznych potencjalnych zamienników polimerów syntetycznych [228].

#### **3.2.1. Materiały elektrodowe na bazie chitozanu**

Unikalna struktura przestrzenna chitozanu w połączeniu z jego powszechną dostępnością i niskim kosztem pozyskania, a także obecność w łańcuchu polimerowym grup  $-OH$  i  $-NH_2$  umożliwiających liczne chemiczne modyfikacje i tworzenie kompleksów z metalami przewodzącymi powodują, iż ten polisacharyd jest obiektem intensywnych badań jako potencjalny składnik i prekursor dla materiałów elektrodowych w kondensatorach elektrochemicznych [229–232]. W ramach powstających na bazie chitozanu materiałów elektrodowych można wyróżnić dwie główne grupy: (i) kompozytowe materiały elektrodowe zawierające chitozan oraz (ii) węgle aktywne powstałe z karbonizacji chitozanu [229,230,232]. Elektrody na bazie chitozanu wykorzystywane w kondensatorach elektrochemicznych charakteryzują się wysoką wartością pojemności właściwej, dobrą powtarzalnością w dużej liczbie cykli ładowania/rozładowania oraz możliwością stosowania przy wysokim napięciu pracy (do 6 V) [232].

Kompozytowe materiały elektrodowe na bazie chitozanu syntezowane są w celu uzyskania synergicznego efektu pseudopojemnościowego wynikającego ze strukturalnego połączenia polisacharydu zapewniającego odpowiednią porowatość i aktywną powierzchnię elektrody, z dodatkami redukująco/utleniającymi polepszającymi charakterystykę elektrochemiczną urządzenia [229,233–236]. Popularnymi połączeniami stosowanymi jako elektrody w pseudokondensatorach są dualne kompozyty chitozanu z polimerem przewodzącym np. chitozan/poli(anilina) lub pozwalające na uzyskanie klasycznego efektu pseudopojemnościowego rozproszenie w matrycy chitozanowej tlenku metalu np. chitozan/ $SnO_2$  [232]. Urządzenia skonstruowane na bazie takich elektrod

charakteryzują się bardzo wysoką pojemnością właściwą wynikającą z efektu pseudopojemnościowego, niestety jednocześnie oparty na reakcjach redoks mechanizm gromadzenia ładunku powoduje znaczne ograniczenie ilości cykli efektywnej pracy urządzenia oraz jego niestabilną charakterystykę prądową [232]. Aby wyeliminować ten problem i uzyskać pełnię możliwości kompozytowych elektrod na bazie chitozanu najczęściej stosuje się połączenia wieloskładnikowe, w których oprócz biopolimeru i polimeru przewodzącego znajdują się dodatki stabilizujące przebieg reakcji redoks i zwiększające przewodnictwo elektryczne kompozytu. Do takich dodatków należą materiały węglowe np. nanorurki (CNT), grafen (GF), czy zredukowany tlenek grafenu (RGO) [229,232–236]. Wieloskładnikowe kompozyty o zwiększonej stabilności i powtarzalności cyklu pracy takie jak chitozan/tlenek grafenu/poli(anilina) (CS/GO/PANI) charakteryzują się niezwykle rozbudowaną strukturą przestrzenną, która dzięki inkorporacji płatków GO pomiędzy łańcuchy polimeru zwiększa wielokrotnie swoją porowatość [233]. Wytworzona w ten sposób sieć mikro- i mezoporów wpływa pozytywnie na mobilność i transport jonów z objętości elektrolitu do miejsca depozycji na elektrodzie, a z kolei niezakłócona dyfuzja nośników ładunku wsparta efektem pseudopojemnościowym przekłada się na zaskakująco wysoką pojemność właściwą urządzeń z elektrodami CS/GO/PANI ( $609,2 \text{ F g}^{-1}$  w 0,5 M wodnym roztworze  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) [233]. Pewną modyfikacją opisanych powyżej kompozytów typu chitozan/materiał węglowy/polimer przewodzący są materiały elektrodowe, w których obok lub zamiast stabilizującego dodatku węglowego można znaleźć tlenek metalu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{NiO}$ ) [232,234–236]. Przykładową elektrodą pseudopojemnościową na bazie chitozanu jest CS/ZnO/PANI, genezą tego połączenia jest heterogeniczna polimeryzacja *in situ* PANI w obecności wcześniej przygotowanego kompleksu  $\text{CS/Zn}^{2+}$  [234]. Prestrukturyzacja chitozanu pozwala na uzyskanie wysoce porowatego materiału o korzystnym z punktu widzenia dyfuzji jonów elektrolitu stosunku ilości mikroporów do mezoporów oraz warstwowej strukturze [234]. Dodatkowo obecność jonów metalu podobnie jak materiałów węglowych wpływa korzystnie na stabilność i powtarzalność cykliczną procesu ładowania/rozładowania pseudokondensatorów opartych na PANI, gdyż zapobiegają one degradacji strukturalnej polimeru podczas procesów pseudopojemnościowych [234–236].

Innym podejściem do zastosowania chitozanu w elektrodach kondensatorów elektrochemicznych jest wykorzystanie go w charakterze odnawialnego źródła prekursorów dla wysoce porowatych materiałów węglowych o dużej powierzchni

właściwej i unikalnej strukturze przestrzennej. Węgłe aktywne wytworzone z chitozanu nie różnią się znacząco pod względem właściwości od tych powstałych z karbonizacji innych polisacharydów pochodzenia naturalnego i stanowią tylko jedno z wielu jego źródeł [237,238]. Jednakże wykorzystanie unikalnego składu chemicznego łańcuchów polimerowych chitozanu, w tym reaktywności grup aminowych oraz możliwości kompleksowania atomów metali, sprawia że wytworzone z niego materiały węglowe stanowią atrakcyjną bazę do konstrukcji elektrod w kondensatorach elektrochemicznych. Inkorporacja w strukturę chitozanu heteroatomów (N,B,S,P) nie następuje wielu trudności (w stosunku do innych polisacharydów), a po procesie karbonizacji poprawia zwilżalność oraz przewodnictwo powstałego materiału węglowego, co ma bezpośredni wpływ na osiągi kondensatora [230,238–242]. W celu inkorporacji heteroatomów w strukturę chitozanu zazwyczaj stosuje się procedurę traktowania polisacharydu roztworem odpowiedniego kwasu lub soli, w wyniku czego pomiędzy grupami funkcyjnymi a związkami modyfikującymi wytwarzają się wiązania kowalencyjne [230,238–242]. Węgłe aktywne o wzbogaconej strukturze w atomy azotu i siarki można otrzymać traktując chitozan aminokwasami (metionina, histydyna, seryna), atom boru wprowadza się wraz z kwasem borowym [243]. Natomiast w syntezie prekursorów chitozan/atom metalu najczęściej wykorzystuje się sole odpowiedniego metalu (Fe, Ni, Cu) i przeprowadza syntezę hydrotermalną, w celu wytworzenia materiału hybrydowego [244,245].

Nieliczne prace donoszą o wykorzystaniu chitozanu jako lepiszcza w produkcji elektrod kondensatorów elektrochemicznych [231,246].

### **3.2.2. Stałe i pseudostałe elektrolity polimerowe na bazie chitozanu**

Elektrolit jako jeden z najistotniejszych komponentów kondensatora elektrochemicznego, poddawany jest ciągłej optymalizacji mającej na celu polepszenie charakterystyki elektrochemicznej urządzenia. Główną innowacją rozwijaną w celu zwiększenia szybkości procesu ładowania/rozładowania oraz zmniejszenia wewnętrznych oporów w kondensatorze (eliminacja przejścia jonów elektrolitu przez separator) są stałe lub pseudostałe (żelowe i hydrożelowe) elektrolity polimerowe [232]. Chitozan jako jeden z nielicznych polisacharydów pochodzenia naturalnego w przypadku wykorzystania go jako matrycy dla czynnika przewodzącego, oprócz braku toksyczności i niskiego kosztu pozyskania zapewnia także szerokie elektrochemiczne okno stabilności oraz wysoką wartość przewodnictwa jonowego [247,248]. Te dwie cechy, kluczowe w przypadku stałych i pseudostałych elektrolitów polimerowych sprawiają, że urządzenia w których



wykorzystano materiały na bazie chitozanu charakteryzują się wysokim napięciem pracy oraz dobrą dynamiką i powtarzalnością procesu ładowania/rozładowania [232, 247,248].

Stałe elektrolity polimerowe na bazie chitozanu mają zazwyczaj postać matrycy polimerowej z dodatkiem plastyfikatora oraz rozproszonej w objętości polimeru soli bez dodatku rozpuszczalnika ciekłego [247,249]. Jony soli tworzą kompleks koordynacyjny z polarnymi grupami funkcyjnymi chitozanu i pod wpływem przyłożonego zewnętrznego napięcia migrują przez objętość elektrolitu wykorzystując przy tym defekty w sieci krystalicznej polisacharydu [232]. Matryca chitozanowa może być uzupełniona domieszką innego polimeru (metylocelulozy, skrobi, dekstranu, PVA czy PEG) lub specyficznie zmodyfikowana chemicznie przez wprowadzenie nowych grup funkcyjnych w celu zwiększenia powinowactwa do jonowych nośników ładunku [250–254]. W ramach syntezowanych na bazie chitozanu stałych elektrolitów polimerowych, można wyróżnić pod względem częstości zastosowania dwie główne grupy różniące się mechanizmem i rodzajem jonowego nośnika ładunku: (i) elektrolity z dodatkiem przewodzącym protonów [250,252,253] oraz (ii) elektrolity z dodatkiem przewodzącym jonów metali aktywnych ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) [249,251,254].

Stałe elektrolity polimerowe, w których przewodnictwo jonowe oparte jest na ruchu protonów powstają zazwyczaj z matrycy będącej blendą chitozanu i innego polimeru zwiększającego przewodnictwo materiału oraz opcjonalnie plastyfikatora (np. glicerolu) [250,252,253,255]. Dodatek przewodzący zwiększający koncentrację protonów w matrycy polimerowej stanowią najczęściej sole amonowe stosowane ze względu na dobrą kompatybilność z chitozanem, wysoką termostabilność oraz niską energię dysocjacji [232,250,252,253]. Przykładowym systemem wykorzystującym taką kompozycję jest mieszanina chitozanu z dekstranem (stanowiąca matrycę polimerową) domieszkowana plastyfikatorem w postaci glicerolu oraz bromkiem amonu jako dodatkiem przewodzącym [136]. Układ ten charakteryzuje się dobrym przewodnictwem jonowym ( $1,64 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  w  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i dobrą stabilnością elektrochemiczną (do  $1,54 \text{ V}$ ) [136]. Z racji wielu możliwości kompozycji chitozan/polimer domieszkowy/plastyfikator/dodatek przewodzący, opisane w literaturze przypadki zastosowania stałych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu w kondensatorze elektrycznej warstwy podwójnej zebrano w tabeli 3.

Podobną różnorodność można zaobserwować w przypadku chitozanowych stałych elektrolitów polimerowych z dodatkiem przewodzącym w postaci jonów metali aktywnych. Ta grupa elektrolitów dzięki wykorzystaniu innego rodzaju nośników ładunku

charakteryzuje się znacznie szerszym oknem stabilności elektrochemicznej (do 2,4 V w przypadku  $\text{Mg}^{2+}$ ) niż ich protonowo przewodzące odpowiedniki [256]. W syntezie tych materiałów również wykorzystywane są matryce chitozanowe domieszkowane innymi polimerami zwiększającymi przewodnictwo, plastyfikatory i dodatek soli przewodzącej [249,251,254,256]. Najpowszechniej stosowane są sole litu ( $\text{LiOAc}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ) oraz magnezu ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Mg(OAc)}_2$ ), których jony charakteryzują się dużą ruchliwością i wysokimi wartościami liczb przenoszenia [249,251,254,256–258]. Przykładowym systemem wykorzystującym taką kompozycję jest mieszanina chitozanu z dekstranem (stanowiąca matrycę polimerową) domieszkowana plastyfikatorem w postaci glicerolu oraz  $\text{LiClO}_4$  jako dodatkiem przewodzącym [259]. Układ ten charakteryzuje się dobrym przewodnictwem jonowym ( $5,16 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  w 25 °C) i dobrą stabilnością elektrochemiczną (do 2,3 V) [259]. Podobnie jak w przypadku protonowo przewodzących stałych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu opisane w literaturze kompozycje polimerowo-jonowe zebrano w tabeli 3.

Pseudostałe (żelowe i hydrożelowe) elektrolity polimerowe stanowią pewną alternatywę dla opisanych wyżej stałych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu [232]. Struktura tych materiałów ma postać polisacharydowej matrycy immobilizującej w przestrzeniach międzylańcuchowych chitozanu wodny roztwór soli bądź ciecz jonową [38,135,248,260,261]. Dzięki zastosowaniu fazy ciekłej jako właściwego medium transportu jonów pseudostałe elektrolity polimerowe na bazie chitozanu wykazują zdecydowanie wyższe wartości przewodnictwa jonowego w stosunku do ich stałych odpowiedników, co z kolei pozytywnie wpływa na charakterystykę elektrochemiczną urządzeń w których zostały one zastosowane [38,136,248,259]. Synergiczne połączenie mechanicznych właściwości chitozanu oraz zalet wysokiego przewodnictwa jonowego ciekłych roztworów soli jest często wykorzystywane w kondensatorach elektrochemicznych, gdzie elastyczność i elektrochemiczna wytrzymałość matrycy polimerowej oraz szybki transport jonów przez objętość elektrolitu odgrywają kluczową rolę.

Chitozan jako polisacharyd pochodzenia naturalnego wykazuje silne właściwości hydrofilowe, przez co wykorzystywany jest głównie do formowania elektrolitów hydrożelowych [38,135,204,262]. Materiały te charakteryzują się wysoką porowatością, dobrą zwilżalnością oraz chemiczną odpornością w stosunku do większości stosowanych ciekłych elektrolitów [38,204,262–264]. W skład takiego elektrolitu wchodzi zazwyczaj matryca przygotowana z czystego bądź domieszkowanego innym polimerem chitozanu

oraz wodny roztwór czynnika przewodzącego, który zamknięty jest w przestrzeniach międzyłańcuchowych matrycy [232]. Polimerami domieszkowymi są często inne relatywnie łatwo rozpuszczalne polisacharydy pochodzenia naturalnego (metyloceluloza, alginian sodu) bądź polimery takie jak PVA czy PEG, a ich dodatek ma na celu polepszenie właściwości mechanicznych matrycy oraz zmniejszenie efektu pęcznienia chitozanu dzięki oddziaływaniom fizykochemicznym grup funkcyjnych i splątaniu łańcuchów polimerowych [204,262,265]. Jako fazę ciekłą stosuje się wodne roztwory kwasów nieorganicznych (np. HCl), zasad (np. KOH) bądź wodne roztwory soli metali aktywnych (w szczególności litu) [38,135,262–264,266]. Główną wadą elektrolitów hydrożelowych na bazie chitozanu jest ich duży stopień pęcznienia w środowisku wodnym, efekt ten można jednak zniwelować przez modyfikację struktury łańcuchów chitozanowych czynnikami sieciującymi [28,34,38]. Formowanie chitozanowych elektrolitów hydrożelowych odbywa się zazwyczaj dwustopniowo. Pierwszy etap polega na przygotowaniu matrycy polimerowej w postaci membrany wykorzystując w tym celu metodę odparowania rozpuszczalnika (rysunek 22), proces ten obejmuje również ewentualne domieszkowanie chitozanu innymi polimerami czy sieciowanie. W drugim etapie matrycę na bazie chitozanu zanurza się w wodnym roztworze elektrolitu, aż do pełnego wysycenia nim przestrzeni pomiędzy łańcuchami polisacharydu [38,135,204,262–264,266].

Możliwość wykorzystania jako fazy ciekłej bezwodnych roztworów soli bądź cieczy jonowych doprowadziła do wydzielenia osobnej grupy z pseudostałych elektrolitów polimerowych [260,261,267]. Elektrolity żelowe z racji zastosowania jako medium transportu jonów cieczy bezwodnych wykazują szersze okno stabilności niż ich hydrożelowe odpowiedniki limitowane często pod tym względem napięciem elektrochemicznego rozkładu wody (1,23 V) [248,260,261,268]. Niemniej jednak podobnie jak w przypadku elektrolitów ciekłych efekt ten okupiony jest niższym przewodnictwem, a same urządzenia zawierające ten rodzaj materiału są wysoce podatne na nieszczelności i zawilgocenie. W przypadku elektrolitów żelowych na bazie chitozanu fazę ciekłą stanowią najczęściej cieczy jonowe, jednakże naturalna hydrofilowość łańcuchów polimerowych tego polisacharydu uniemożliwia wykorzystanie opisanego powyżej sposobu formowania pseudostałego elektrolitu z wykorzystaniem metody odparowania rozpuszczalnika. W związku z tym dopiero odkrycie rozpuszczalności chitozanu w niektórych cieczach jonowych pozwoliło na wykorzystanie go

w niezmodyfikowanej formie jako matrycy polimerowej elektrolitów żelowych [248,260,261,268].

Z racji wielu możliwości kompozycji chitozan/polimer domieszkowy/środek sieciujący/faza ciekła, opisane w literaturze przypadki zastosowana hydrożelowych oraz żelowych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu w kondensatorze elektrycznej warstwy podwójnej zebrano w tabeli 4.

**Tabela 3.** Charakterystyka materiałowa oraz elektrochemiczna stałych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu stosowanych w EDLC.

Matryca	Dodatek przewodzący	Przewodnictwo jonowe (25 °C) / $\text{mS cm}^{-1}$	Maksymalne napięcie pracy / V	Materiał elektrodowy	Zastosowany zakres napięcia pracy / V	Pojemność właściwa / $\text{F g}^{-1}$	Ref.
Chitozan/dekstran	$\text{NH}_4\text{Br}$	1,64	1,5	AC	0 – 0,9	132,5	[136]
Chitozan/GA	PAADDA	15,10	1,2	CNT/GR	0 – 1,2	2,7	[247]
Chitozan/glicerol	$\text{Mg}(\text{OAc})_2$	0,108	2,4	AC	0 – 0,9	78,2	[249]
Chitozan/MC	$\text{NH}_4\text{SCN}$	2,80	1,8	AC	0 – 0,9	69,9	[250]
Chitozan/skrobia/glicero l	$\text{LiClO}_4$	0,37	1,0	AC	0 – 1,0	127,0	[251]
Chitozan/dekstran	$\text{NH}_4\text{I}$	5,16	1,8	AC	0 – 0,9	67,5	[252]
Chitozan/PVA/glicerol	$\text{NH}_4\text{SCN}$	3,50	2,0	AC	0 – 0,9	35,5	[253]
Chitozan/PEG/PC/EC	$\text{LiClO}_4$	0,11	1,5	AC	0 – 1,0	47,0	[254]
Chitozan/MC/glicerol	$\text{NH}_4\text{I}$	0,67	2,2	AC	0 – 0,9	9,7	[255]
Chitozan/glicerol	$\text{Mg}(\text{OAc})_2/\text{Ni}$	0,01	2,4	AC	0 – 0,9	41,7	[256]
Chitozan/glicerol	$\text{MgCl}_2$	1,03	1,8	AC	0 – 0,9	117,0	[257]
Chitozan/glicerol	$\text{LiOAc}$	0,52	1,8	AC	0 – 0,9	136,8	[258]
Chitozan/dekstran	$\text{LiClO}_4$	5,16	2,3	AC	0 – 1,0	8,7	[259]

**Tabela 3. Cd. 1.** Charakterystyka materiałowa oraz elektrochemiczna stałych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu stosowanych w EDLC.

Matryca	Dodatek przewodzący	Przewodnictwo jonowe (25 °C) / $\text{mS cm}^{-1}$	Maksymalne napięcie pracy / V	Materiał elektrodowy	Zastosowany zakres napięcia pracy / V	Pojemność właściwa / $\text{F g}^{-1}$	Ref.
Chitozan/glicerol	$\text{NH}_4\text{F}/\text{Zn}$	1,71	2,25	AC	0 – 0,9	75,6	[269]
Chitozan/AG	PDDA	24,0	1,0	CNT	0 – 1,0	–	[270]
Chitozan/ $\iota$ -karagen/PEG	$\text{H}_3\text{PO}_4$	0,629	1,6	AC	0 – 0,85	35,0	[271]
Chitozan/PVA/EC	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1,60	1,7	AC	0 – 0,95	27,1	[272]
Chitozan/dekstran/glicerol	$\text{NH}_4\text{PF}_6$	0,306	1,5	AC	0 – 0,9	102,9	[273]
Chitozan/dekstran/glicerol	$\text{NH}_4\text{SCN}$	0,308	1,9	AC	0 – 0,9	118,0	[274]
Chitozan/MC	$\text{NH}_4\text{F}$	2,96	2,3	AC	0 – 0,9	64,1	[275]

**Tabela 4.** Charakterystyka materiałowa oraz elektrochemiczna pseudostałych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu stosowanych w EDLC.

Matryca	Faza ciekła	Przewodnictwo jonowe (25 °C) / mS cm <sup>-1</sup>	Materiał elektrodowy	Zastosowany zakres napięcia pracy / V	Pojemność właściwa / F g <sup>-1</sup>	Ref.
Chitozan	LiOAc/H <sub>2</sub> O	39,7	ACC	0 – 0,8	107,0	[38]
Chitozan/AG	LiOAc/H <sub>2</sub> O	13,0	ACC	0 – 0,8	106,0	[38]
Chitozan/NaOH	LiOAc/H <sub>2</sub> O	14,3	ACC	0 – 0,8	106,0	[38]
Chitozan/chityna	LiOAc/H <sub>2</sub> O	–	ACC	0 – 0,8	98,0	[135]
Chitozan	LiOAc/H <sub>2</sub> O	–	ACC	0 – 0,8	89,0	[135]
Chitozan	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	39,1	ACC	0 – 0,8 (1,6)	97,0 (203,0)	[204]
Chitozan/alginian sodu	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	18,7	ACC	0 – 0,8 (1,6)	101,0 (211,0)	[204]
Chitozan	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	–	ACC	0 – 2,5	–	[248]
Chitozan	[DEME][BF <sub>4</sub> ]	–	ACC	0 – 2,5 (4,2)	–	[248]
Chitozan	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	–	AC	0 – 2,5	~115,0	[260]
Chitozan	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	–	AC	0 – 2,5	~118,0	[261]
Chitozan/PEG/PPG	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	–	AC	0 – 1,0	132,0	[262]
Chitozan	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	–	AC	0 – 1,6	35,0	[263]

**Tabela 4. Cd. 1.** Charakterystyka materiałowa oraz elektrochemiczna pseudostálych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu stosowanych w EDLC.

Matryca	Faza ciepla	Przewodnictwo jonowe (25 °C) / mS cm <sup>-1</sup>	Materiał elektrodowy	Zastosowany zakres napięcia pracy / V	Pojemność właściwa / F g <sup>-1</sup>	Ref.
Karboksymetylochitozan	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	–	AC	0 – 1,8	72,5	[263]
Karboksymetylochitozan/ kwas akrylowy/MBA	KOH/H <sub>2</sub> O	75,6	ACC/AC	0 – 0,9	39,1	[264]
Karboksymetylochitozan/ kwas akrylowy/FeCl <sub>3</sub>	KOH/H <sub>2</sub> O	47,1	ACC/AC	0 – 0,9	33,5	[264]
Czwartorzędowany chitozan/PVA	[BMIm][Cl]	33,0	AC	0 – 0,8	43,2	[265]
Karboksymetylochitozan/ PAM/MBA	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	17,4	AC	0 – 1,4	31,9	[266]
Chitozan/celuloza/alginan sodu	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	–	AC	0 – 2,5	~115,0	[268]
Chitozan/PC/EC	LiClO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	5,5	PPy	0 – 1,0	80,0	[276]
Karboksymetylochitozan	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	–	AC	0 – 0,9	–	[277]
Karboksymetylochitozan	HCl/H <sub>2</sub> O	86,9	AC	0 – 0,9	45,9	[278]
Chitozan/PAEK-g-PEG	LiClO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	8,0	AC	0 – 1,5	120,8	[279]



## CEL I ZAKRES PRACY

Celem naukowym rozprawy jest wykazanie skuteczności metod modyfikacji membran chitozanowych oraz określenie wpływu rodzaju modyfikatora i jego ilości na wybrane właściwości fizykochemiczne tychże materiałów. Ponadto jako cel podrzędny przyjęto określenie stosowalności wytworzonych membran chitozanowych w formie hydrożelu ( $2M Li_2SO_4$ ) w kondensatorze elektrochemicznym.

W pierwszym etapie badań wytworzono zmodyfikowane membrany chitozanowe. W tym celu wykorzystano dwuetapową metodę zmieszania roztworu chitozanu z roztworem czynnika sieciującego i odparowania rozpuszczalnika. W ten sposób zsyntezowano szereg bazujących na chitozanie membran charakteryzujących się różną zawartością danego czynnika sieciującego.

Drugi etap badań obejmował podstawową charakterystykę fizykochemiczną wytworzonych membran przy pomocy metod spektroskopowych oraz pomiaru kąta zwilżania. Ponadto określono skuteczność poszczególnych modyfikacji prowadząc badanie pęcznienia w elektrolicie wodnym ( $2M Li_2SO_4$ ).

Kolejny etap prac polegał na przeprowadzeniu podstawowej charakterystyki elektrochemicznej membran w stanie hydrożelu oraz wytypowaniu na jej podstawie materiałów wykazujących największy potencjał aplikacyjny jako pseudostale elektrolity polimerowe w EDLC. W ramach tej części pracy zbadano przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przewodnictwo właściwe wytworzonych materiałów w stanie hydrożelu ( $2M Li_2SO_4$ ) oraz wyznaczono podstawową charakterystykę bazujących na nich symetrycznych kondensatorów elektrochemicznych. Na podstawie wyników powyższych badań w ramach każdego zastosowanego czynnika sieciującego wytypowano wariant membrany najbardziej perspektywiczny pod względem aplikacyjności w testowej komórce EDLC. Membrany te poddano dodatkowym badaniom strukturalnym i wytrzymałościowym oraz wyznaczono rozszerzoną charakterystykę elektrochemiczną bazujących na nich EDLC stosując  $2M Li_2SO_4$  jako rozproszoną fazę ciekłą hydrożelu.

## CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

### 4. METODYKA BADAŃ

#### 4.1. Odczynniki

Wszystkie roztwory przygotowano wykorzystując odczynniki zawarte w spisie (tabela 5) oraz wodę demineralizowaną ( $< 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ).

**Tabela 5.** Wykaz materiałów i odczynników wykorzystanych w toku badań.

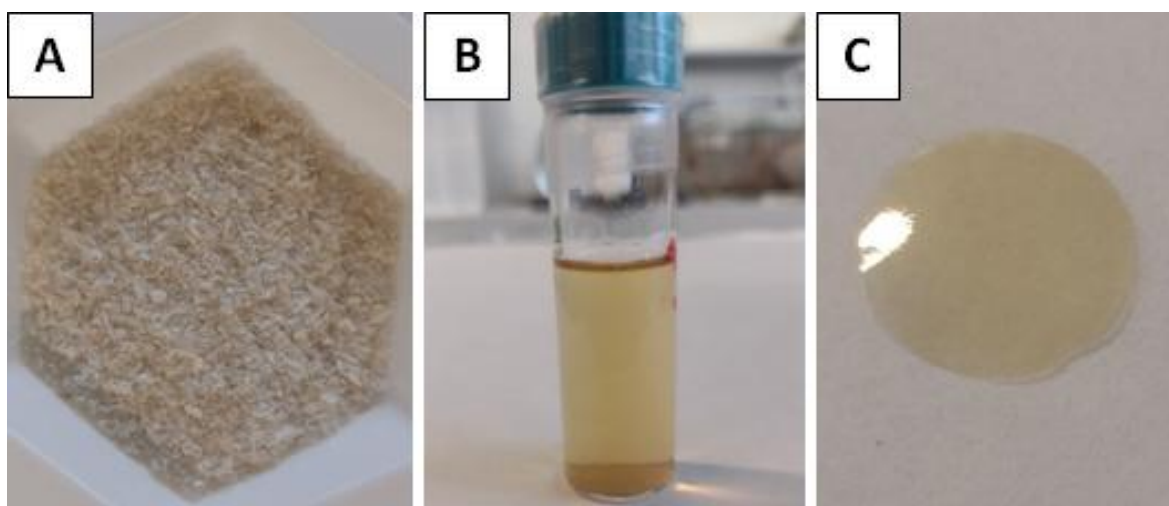
Nazwa	Wzór sumaryczny	Oznaczenie	Czystość	Producent
Aldehyd glutarowy	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	AG	25,0 % w $\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Alginian sodu	–	Alg	–	Sigma-Aldrich
Chitozan ( $83 \pm 3 \%$ DD)	–	CS	–	Sigma-Aldrich
Dialdehyd ftalowy	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$	DAF	100 %	Sigma-Aldrich
Dijodometan	$\text{CH}_2\text{I}_2$	–	$\geq 98,0 \%$	Sigma-Aldrich
Epichlorohydryna	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$	ECH	$\geq 99,0 \%$	Sigma-Aldrich
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	–	96,0 %	Chempur
Formaldehyd	$\text{CH}_2\text{O}$	FA	37,0 % w $\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Glikol etylenowy	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	–	$\geq 98,0 \%$	Sigma-Aldrich
Gliksal	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	GL	40,0 % w $\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich
Kwas octowy	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	–	$\geq 99,5 \%$	P.O.Ch
Kwas taninowy	$\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$	KT	–	Sigma-Aldrich
Separator z włókna szklanego	–	Whatman GF/A	–	Whatman
Siarczan (VI) litu	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	–	$\geq 98,5 \%$	Sigma-Aldrich
Włóknina węglowa ( $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	–	ACC-507-20	–	Kynol
Wodorotlenek sodu	$\text{NaOH}$	–	$\geq 98,0 \%$	P.O.Ch

## 4.2. Preparatyka i modyfikacja membran chitozanowych

Przed przystąpieniem do przygotowania roztworu chitozan został wysuszony w temperaturze 37 °C do uzyskania stałej masy, w tym celu wykorzystano suszarkę laboratoryjną z wymuszonym obiegiem powietrza (model UF55 firmy Mammert). Pomiar masy odczynników i próbek wykonano na wadze analitycznej SATORIUS A2000S z dokładnością do  $10^{-4}$  g. Jako płytę grzewczą wykorzystano zmodyfikowany blok grzewczy Dry Block Heater 1 firmy IKA pozwalający na stabilizację zadanej temperatury w zakresie  $\pm 0,2$  °C. Do osuszania membran zastosowano pompę próżniową Basic 20 (AGA LABOR, Polska) o zakresie regulacji podciśnienia 0,10 – 0,95 bar.

### 4.2.1. Preparatyka niemodyfikowanych membran chitozanowych

W celu przygotowania niemodyfikowanej membrany chitozanowej wykorzystano 2 % roztwór chitozanu w 1 % roztworze kwasu octowego. Właściwą membranę uformowano w procesie odparowania rozpuszczalnika, w którym to zadaną ilość roztworu chitozanu (6,0 – 6,1 g) wylano do otwartej, jednoczęściowej formy z poli(propylenu). Formę tą następnie umieszczono na płycie grzewczej (37 °C) do całkowitego odparowania rozpuszczalnika (uzyskania stałej masy – ok. 24 h). Tak uformowaną membranę po wyjęciu z formy wypłukano trzykrotnie w mieszaninie etanolu z wodą (w stosunku objętościowym 3:1) w celu usunięcia pozostałości kwasu octowego, a następnie wysuszono pod próżnią do uzyskania stałej masy (ok. 1 h). Rzeczywiste zdjęcia poszczególnych form chitozanu wykorzystanych w procesie formowania niemodyfikowanej membrany przedstawiono na rysunku 36.

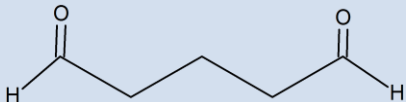
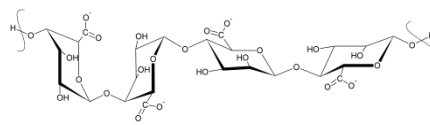
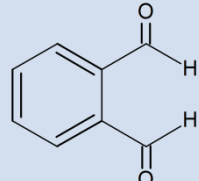
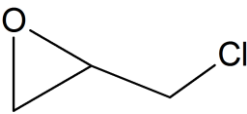
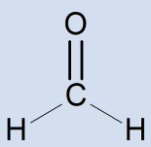
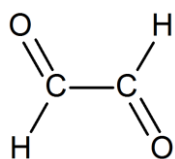
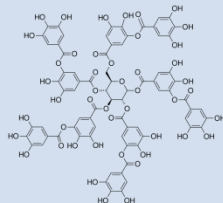


**Rysunek 36.** Płatki chitozanu (A), 2 % roztwór chitozanu w 1 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (B) oraz niemodyfikowana membrana chitozanowa w stanie suchym (C).

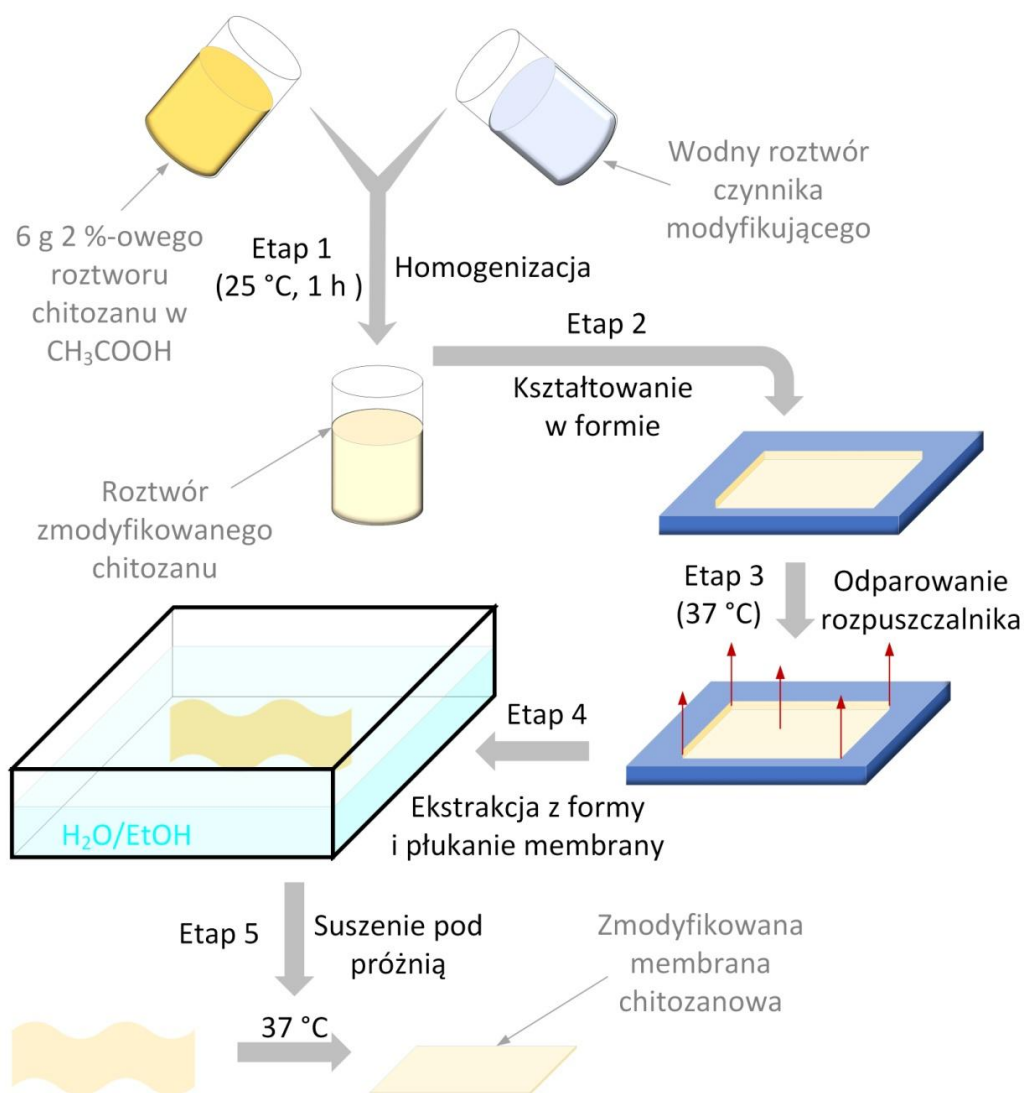
#### 4.2.2. Preparatyka modyfikowanych membran chitozanowych

W celu modyfikacji membran chitozanowych wykorzystano metodę sieciowania w objętości roztworu chitozanu. Technika ta polega na dodaniu do bazowego roztworu chitozanu odpowiedniej ilości wodnego roztworu czynnika modyfikującego, a następnie homogenizacji mieszaniny reakcyjnej i uformowaniu usieciowanej membrany (najczęściej poprzez odparowanie rozpuszczalnika). W toku badań wykorzystano siedem czynników sieciujących, które wraz z nadanymi im oznaczeniami oraz stężeniem wykorzystanych w procesie sieciowania roztworów zebrane zostały w tabeli 6.

**Tabela 6.** Zastosowane czynniki modyfikujące chitozan wraz z nadanymi oznaczeniami.

Nazwa	Oznaczenie	Wzór sumaryczny	Wzór półstrukturalny
<b>Aldehyd glutarowy (pentano-1,5-dial)</b>	AG	$C_5H_8O_2$	
<b>Algian sodu</b>	Alg	$(C_6H_6O_6Na_2)_n$	
<b>Dialdehyd ftalowy (benzeno-1,2-dial)</b>	DAF	$C_8H_6O_2$	
<b>Epichlorohydryna (1-chloro-2,3-epoksypropan)</b>	ECH	$C_3H_5ClO$	
<b>Formaldehyd (metanal)</b>	FA	$CH_2O$	
<b>Gliksal (etano-1,2-dial)</b>	GL	$C_2H_2O_2$	
<b>Kwas taninowy</b>	KT	$C_{76}H_{52}O_{46}$	

Ogólny przebieg procesu sieciowania chitozanu i uformowania zmodyfikowanej membrany obrazuje rysunek 37.



**Rysunek 37.** Schemat modyfikacji membran chitozanowych metodą mieszania roztworów i odparowania rozpuszczalnika.

W przypadku wszystkich modyfikacji z wyłączeniem epichlorohydryny do 6 gram 2 % roztworu chitozanu w 1 % kwasie octowym dodano odpowiednie ilości roztworów wodnych modyfikatorów, tak aby dodatek w poszczególnych próbach wynosił odpowiednio:  $0,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $6,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,5 \cdot 10^{-5}$  i  $10,0 \cdot 10^{-5}$  mol danego związku. Następnie próbki poddane zostały homogenizacji z wykorzystaniem wytrząsarki (1h,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), po czym jednorodne roztwory wylano do otwartych, jednoczęściowych form z poli(propylenu). Formy te następnie umieszczono na płycie grzewczej ( $37\text{ }^\circ\text{C}$ ) do całkowitego odparowania rozpuszczalnika (uzyskania stałej masy – ok. 24 h). Tak uformowane membrany po wyjęciu z form płukano trzykrotnie w mieszaninie etanolu z wodą (w stosunku objętościowym 3:1) w celu usunięcia pozostałości kwasu octowego i modyfikatora, a następnie wysuszono pod próżnią do uzyskania stałej masy (ok. 1 h).

Membrany usieciowane epichlorohydryną ze względu na konieczność podwyższenia pH mieszaniny reakcyjnej przygotowano w ramach zmodyfikowanego procesu. W tym przypadku również wykorzystano 6 gram 2 % chitozanu w 1 % kwasie octowym jako roztwór bazowy, do którego dodano odpowiednie ilości roztworu epichlorohydryny tak aby dodatek w poszczególnych próbach wynosił odpowiednio:  $0,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $6,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $8,5 \cdot 10^{-5}$  i  $10,0 \cdot 10^{-5}$  mol ECH. Następnie przy pomocy 10 % roztworu NaOH podnoszono pH mieszanin reakcyjnych do 10,0 i po godzinie homogenizacji (25 °C) postępowano analogicznie do prób z innymi czynnikami sieciującymi w celu uformowania zmodyfikowanych membran. Tabela 7 przedstawia dokładne ilości masowe roztworów czynników modyfikujących wykorzystanych do uformowania poszczególnych membran chitozanowych.

**Tabela 7.** Oznaczenia membran wytworzonych w toku badań wraz ze składem mieszanin reakcyjnej wykorzystanej w syntezie.

Czynnik modyfikujący	Symbol próbki	Masa roztworu czynnika modyfikującego / g	Stężenie roztworu czynnika modyfikującego / %	Masa 2 % roztworu chitozanu w próbce / g
–	CS	0	–	6
Aldehyd glutarowy	0,5 AG	0,5006	0,1	6
	2,5 AG	2,5030	0,1	6
	4,5 AG	4,5054	0,1	6
	6,5 AG	6,5078	0,1	6
	8,5 AG	8,5102	0,1	6
	10,5 AG	10,5126	0,1	6
Alginian sodu	0,5 Alg	0,5403	0,2	6
	2,5 Alg	2,7015	0,2	6
	4,5 Alg	4,8627	0,2	6
	6,5 Alg	7,0239	0,2	6
	8,5 Alg	9,1851	0,2	6
	10,5 Alg	11,3463	0,2	6

**Tabela 7. Cd.1.** Oznaczenia membran wytworzonych w toku badań wraz ze składem mieszanin reakcyjnej wykorzystanej w syntezie.

Czynnik modyfikujący	Symbol próbki	Masa roztworu czynnika modyfikującego / g	Stężenie roztworu czynnika modyfikującego / %	Masa 2 % roztworu chitozanu w próbce / g
<b>Dialdehyd ftalowy</b>	0,5 DAF	0,6707	0,1	6
	2,5 DAF	3,3533	0,1	6
	4,5 DAF	6,0359	0,1	6
	6,5 DAF	8,7185	0,1	6
	8,5 DAF	11,4011	0,1	6
	10,5 DAF	14,0837	0,1	6
<b>Epichlorohydryna</b>	0,5 ECH	0,4626	0,1	6
	2,5 ECH	2,3130	0,1	6
	4,5 ECH	4,1634	0,1	6
	6,5 ECH	6,0138	0,1	6
	8,5 ECH	7,8642	0,1	6
	10,5 ECH	9,7146	0,1	6
<b>Formaldehyd</b>	0,5 FA	0,3003	0,05	6
	2,5 FA	1,5015	0,05	6
	4,5 FA	2,7027	0,05	6
	6,5 FA	3,9039	0,05	6
	8,5 FA	5,1051	0,05	6
	10,5 FA	6,3063	0,05	6

**Tabela 7. Cd.2.** Oznaczenia membran wytworzonych w toku badań wraz ze składem mieszanin reakcyjnej wykorzystanej w syntezie.

Czynnik modyfikujący	Symbol próbki	Masa roztworu czynnika modyfikującego / g	Stężenie roztworu czynnika modyfikującego / %	Masa 2 % roztworu chitozanu w próbce / g
<b>Glioksal</b>	0,5 GL	0,2902	0,1	6
	2,5 GL	1,4510	0,1	6
	4,5 GL	2,6118	0,1	6
	6,5 GL	3,7726	0,1	6
	8,5 GL	4,9334	0,1	6
	10,5 GL	6,0942	0,1	6
<b>Kwas taninowy</b>	0,5 KT	0,4253	2,0	6
	2,5 KT	2,1265	2,0	6
	4,5 KT	3,8277	2,0	6
	6,5 KT	5,5289	2,0	6
	8,5 KT	7,2301	2,0	6
	10,5 KT	8,9313	2,0	6

#### 4.3. Strukturalna i fizykochemiczna analiza modyfikowanych membran chitozanowych

##### 4.3.1. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

Zmiany w zakresie oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych i grup funkcyjnych łańcucha polimerowego chitozanu określono przy pomocy spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR, z ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*). Widma FTIR zmodyfikowanych membran wykonano metodą spektroskopii osłabionego całkowitego odbicia (ATR, z ang. *attenuated total reflectance*). Pomiarzy przeprowadzono przy użyciu spektrometru Bruker serii Vertex 70 wyposażonego w przystawkę ATR (firmy Bruker, USA), a dane przetworzono w programie Opus 7.5 (Bruker, USA).



Wszystkie widma FTIR-ATR zarejestrowane zostały w zakresie promieniowania podczerwonego  $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , przy temperaturze  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa**

Morfologię powierzchni oraz przekroje poprzeczne wybranych zmodyfikowanych membran chitozanowych scharakteryzowano przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, z ang. *scanning electron microscopy*). Pomiary przeprowadzono wykorzystując mikroskop S-3400N (Hitachi, Japonia), operujące w zakresie napięcia przyspieszenia  $10 - 15 \text{ kV}$ . Przed badaniem próbki powlekano grafitem.

#### **4.3.3. Mikroskopia sił atomowych**

Właściwości nanomechaniczne wybranych zmodyfikowanych membran na bazie chitozanu zostały scharakteryzowane metodą mikroskopii sił atomowych (AFM, z ang. *atomic force microscopy*). Charakterystykę próbek przeprowadzono z wykorzystaniem mikroskopu Park model NX10 (Park Systems, Korea Południowa), badano powierzchnię prób o wymiarach  $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$  z szybkością skanowania  $0,3 - 0,4 \text{ Hz}$ . Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze  $22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a dane przetworzono w programie XEI (Park Systems, Korea Południowa).

#### **4.3.4. Dyfrakcja rentgenowska**

Strukturę krystaliczną wybranych zmodyfikowanych membran chitozanowych zbadano stosując technikę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, z ang. *X-ray Diffraction*). W tym celu wykorzystano dyfraktometr Bruker serii D8 Advance (Bruker, USA) wyposażony w lampę rentgenowską  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ . Dyfraktogramy zostały zarejestrowane w zakresie kąta  $2\theta$  od  $5^{\circ}$  do  $30^{\circ}$  z zastosowaniem szybkości skanowania  $0,04^{\circ} / 3 \text{ s}$ . Wszystkie pomiary przeprowadzono w temperaturze  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.3.5. Pomiar kąta zwilżania**

Zwilżalność oraz swobodna energia powierzchniowa modyfikowanych membran chitozanowych zostały określone z wykorzystaniem pomiaru kąta zwilżania metodą siedzącej kropli. Pomiary przeprowadzono na goniometrze optycznym DSA100 (KRÜSS, Niemcy) w temperaturze  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Do określenia kąta zwilżania zastosowano dopasowanie Young-Laplace'a oraz glikol etylenowy i diiodometan jako cieczy kroplowe. Zastosowanie dwóch cieczy kroplowych wymuszone zostało wykorzystaniem do obliczenia swobodnej energii powierzchniowej modelu Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK).

#### **4.4. Charakterystyka zmodyfikowanych membran chitozanowych w formie hydrożelu**

Pomiary grubości membran w stanie suchym oraz w formie hydrożelu wykonano grubościomierzem Baker model J 130/7 z dokładnością do  $\pm 0,002$  mm. Pomiary masy próbek wykonano na wadze analitycznej SATORIUS A2000S z dokładnością do  $10^{-4}$  g.

##### **4.4.1. Określenie stopnia pęcznienia membran chitozanowych w wodnych roztworach elektrolitów**

Zmianę stopnia pęcznienia ( $DS_t$ , z ang. *degree of swelling*) zmodyfikowanych membran chitozanowych w czasie, określono dla wodnego roztworu 2M  $Li_2SO_4$ . Próby wyjściowe w tym badaniu stanowiły wycięte z danej membrany chitozanowej krążki o średnicy około 8 mm, które po osuszeniu do stałej masy były zanurzane w odpowiednim roztworze elektrolitu. Pomiary masy i grubości przeprowadzano w nierównomiernych odstępach czasu po 10, 20, 30 min, a także po 1, 2, 4, 8, 24, 48, 96 h przebywania próbki w cieczy. Czas potrzebny na przeprowadzenie pomiaru (średnio 1 min.) nie był wliczany do czasu przebywania w elektrolicie, tak więc rzeczywisty czas trwania badania dla pojedynczej próby wynosił około 96 h i 10 min. lub do jej destrukcji. Przed każdym pomiarem masy, próbki po wyciągnięciu z roztworu elektrolitu były delikatnie osuszane z nadmiaru (kropel) cieczy zebranego na ich powierzchni przy pomocy paska bibuły filtracyjnej. Pomiary przeprowadzano temperaturze w  $25^\circ C$ .

Poszczególne wartości stopnia pęcznienia w danym momencie trwania badania obliczono stosując równanie 8:

$$DS_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \% \quad (8)$$

gdzie:

$DS_t$  – stopień pęcznienia membrany po czasie  $t$  przebywania w elektrolicie [%],

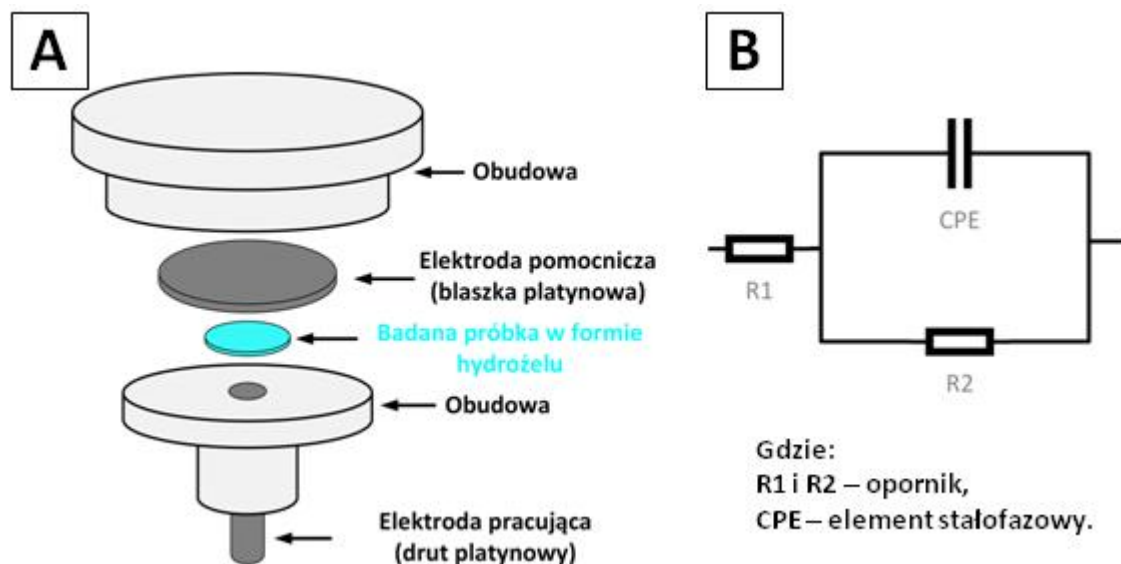
$m_t$  – masa membrany po czasie  $t$  przebywania w elektrolicie [g],

$m_0$  – masa suchej membrany [g].

##### **4.4.2. Pomiar przewodnictwa właściwego**

Przewodnictwo właściwe membrany chitozanowej oraz jej zmodyfikowanych wersji w stanie pełnego wysycenia elektrolitem (stabilnego hydrożelu) określono dla wodnego roztworu 2M  $Li_2SO_4$ . W celu przygotowania hydrożelu, z membran wycinano krążki o średnicy 8 mm i zanurzano w danym elektrolicie na 96 h. Tak przygotowane

próby umieszczano w specjalnie skonstruowanym naczynku pomiarowym, składającym się z równolegle do siebie ułożonych elektrod blokujących: platynowej elektrody pracującej o znanej powierzchni ( $0,0177 \text{ cm}^2$ ) oraz elektrody pomocniczej w formie dysku platynowego o średnicy 20 mm (rysunek 38A).



**Rysunek 38.** Schemat układu pomiarowego impedancji elektrolitów hydrożelowych na bazie chitozanu (A) oraz schemat wykorzystywanego do analizy obwodu zastępczego (B).

Badaną próbkę umieszczano pomiędzy elektrodami i dociskano przy pomocy połączenia gwintowego, rezystywność próbki określano podczas badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS, z ang. *electrochemical impedance spectroscopy*), gdzie opór elektrolitu hydrożelowego wyznaczano techniką dopasowania obwodu zastępczego. Pomiary prowadzono w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 1 Hz i w temperaturze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , wykorzystując w tym celu uniwersalny analizator elektrochemiczny  $\mu$ Autolab III FRA2 (firmy EcoChemie, Holandia). Dopasowanie obwodu zastępczego i wyznaczenie oporu elektrolitu hydrożelowego przeprowadzono wykorzystując dedykowane oprogramowanie (Autolab ver. 4.9.007). W niniejszej pracy do analizy widm impedancyjnych wszystkich wytworzonych w toku badań hydrożeli następujący obwód zastępczy:  $R_1(R_2CPE)$ , jego schemat przedstawiono na rysunku 38 B.

Przewodnictwo właściwe poszczególnych próbek obliczono stosując poniższe równanie (równanie 9):

$$\sigma = \frac{l}{A} \frac{1}{R} \quad (9)$$

gdzie:

$\sigma$  – przewodnictwo właściwe [ $\text{S cm}^{-1}$ ],

$l$  – grubość badanej próbki [cm],

$A$  – powierzchnia elektrody pracującej [ $\text{cm}^2$ ],

$R$  – opór próbki [ $\Omega$ ].

#### **4.5. Charakterystyka elektrolitów hydrożelowych na bazie chitozanu w kondensatorze EDLC**

Elektrolity hydrożelowe uzyskano ze zmodyfikowanych różnymi ilościami czynnika sieciującego membran chitozanowych oraz niemodyfikowanej membrany CS stanowiącej próbę odniesienia. W tym celu korkoborem wycięto z poszczególnych próbek krążki o średnicy 8 mm, a następnie zanurzono je w 2M wodnym roztworze  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , aż do pełnego ich wysycenia (96 h).

W toku badań dla każdego z wariantów zastosowanej fazy ciekłej wytworzono 44 testowe komórki EDLC, w tym dwie próby odniesienia z elektrolitem hydrożelowym z niemodyfikowanej membrany chitozanowej oraz standardowym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A).

Badania przeprowadzono w temperaturze 25 °C, a przed każdym pomiarem układ poddawany był rozładowaniu.

Pomiary voltamperometrii cyklicznej (CV, z ang. *cyclic voltammetry*) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS z ang. *electrochemical impedance spectroscopy*) w ramach podstawowej charakterystyki elektrochemicznej EDLC z pseudostałymi elektrolitami na bazie chitozanu przeprowadzono wykorzystując uniwersalny analizator elektrochemiczny,  $\mu$ Autolab III FRA2 (firmy EcoChemie, Holandia), współpracujący z komputerem PC umożliwiając kontrolę oraz rejestrację i obróbkę danych. Pomiary galwanostaticznego ładowania/rozładowania (GCD, z ang. *galvanostatic charge/discharge*) w ramach podstawowej charakterystyki elektrochemicznej przeprowadzono przy użyciu wielokanałowego zestawu potencjostat/galwanostat ATLAS 0461MBI (firmy Atlas-Sollich, Polska), współpracującego z komputerem PC.

Rozszerzoną charakterystykę elektrochemiczną (badania CV, EIS oraz GCD) wybranych komórek EDLC wykonano z wykorzystaniem wielokanałowego aparatu potencjostat/galwanostat Gamry Interaface 5000 (Gamry Instruments, USA). Nazwy poszczególnych EDLC zakodowano według nazw nadanych poszczególnym modyfikacjom oraz dla niemodyfikowanej membrany chitozanowej jako CS, a dla standardowego separatora z włókna szklanego jako Whatman GF/A.

#### 4.5.1. Układ pomiarowy

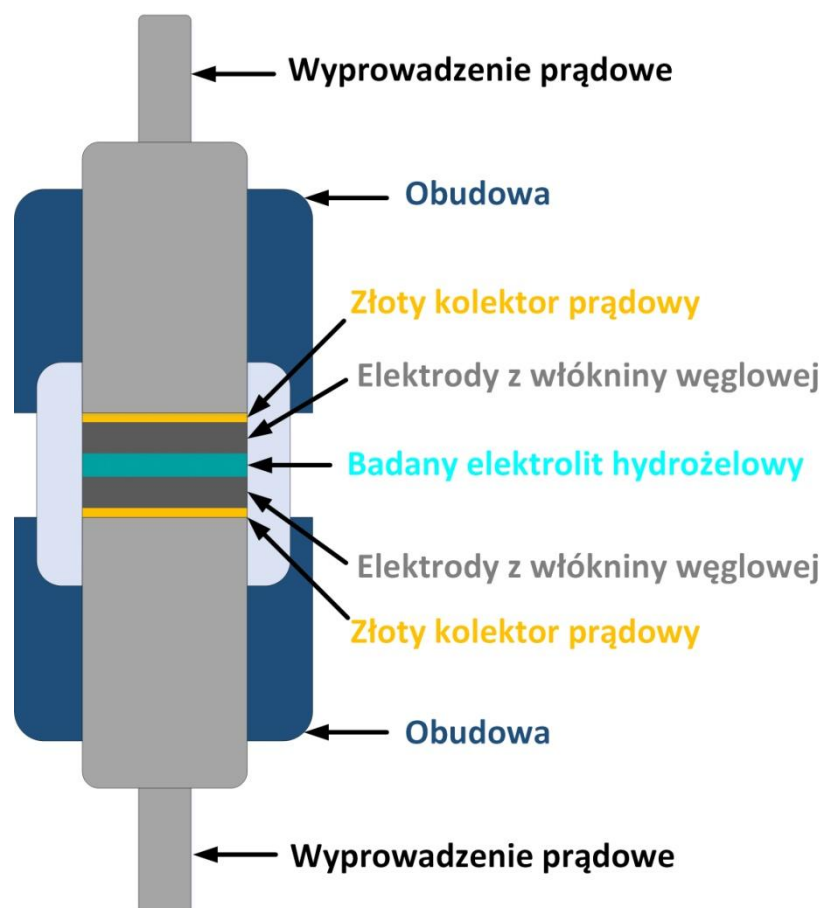
W celu zbadania czy modyfikacje membran chitozanowych czynnikami sieciującymi wpływają znacząco na ich właściwości elektrochemiczne, wytworzono z nich pseudostale elektrolity polimerowe i zastosowano jako komponent w EDLC.

Do konstrukcji testowych komórek kondensatorowych wykorzystano symetryczne dwuelektrodowe naczynko pomiarowe typu Swagelok<sup>®</sup>.

Materiał elektrodowy stanowiła włóknina węglowa Kynol<sup>®</sup> ACC-507-20 o powierzchni właściwej  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . W celu wyeliminowania dodatkowych oporów zastosowano złote kolektory prądowe elektrod o grubości 0,20 mm. Jako fazę ciekłą elektrolitu stosowano 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Hydrożelowe elektrolity na bazie chitozanu umieszczane były w stanie pełnego wysycenia fazą ciekłą pomiędzy elektrodami z włókniny węglowej i charakteryzowały się zróżnicowaną grubością w zakresie 0,041 – 0,15 mm, zależną od modyfikacji i ilości dodatku sieciującego. Masa materiału elektrodowego w ramach pojedynczej elektrody zawierała się w przedziale 4,4 – 5,3 mg.

Elektrody z włókniny węglowej oraz membrany na bazie chitozanu stosowano w formie krążków o średnicach, odpowiednio: 5 mm i 8 mm. Przed zmontowaniem kondensatora wszystkie jego elementy były dodatkowo wysycane elektrolitem ciekłym pod zmniejszonym ciśnieniem (przez 5 minut), w celu usunięcia powietrza obecnego w mikroporach materiału węglowego i chitozanowego.

Schematyczny przekrój przez układ pomiarowy z pseudostalym elektrolitem polimerowym na bazie chitozanu przedstawiono na rysunku 39.



**Rysunek 39.** Schemat przekroju przez testową komórkę EDLC.

#### 4.5.2. Opis metod badawczych wykorzystanych w charakterystyce EDLC

Dla scharakteryzowania właściwości elektrochemicznych zmodyfikowanych membran chitozanowych wykorzystano następujące metody badawcze: (i) woltamperometrię cykliczną, (ii) elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną oraz (iii) galwanostatyczne ładowanie/rozładowanie.

##### 4.5.2.1. Woltamperometria cykliczna

Woltamperometria cykliczna (CV) jest jedną z podstawowych technik charakterystyki elektrochemicznej, szeroko stosowaną głównie ze względu na swoją uniwersalność. W przypadku poddania badaniu woltamperometrii cyklicznej kondensatora elektrochemicznego możliwe jest określenie przy jej pomocy takich parametrów urządzenia jak: pojemność, cykliczność, zakres skutecznego napięcia pracy, a także zobrazowanie kinetyki procesów zachodzących w kondensatorze na granicy faz elektroda/elektrolit.

Pomiar metodą woltamperometrii cyklicznej polega na rejestrowaniu płynnych zmian natężenia prądu w odpowiedzi na liniową zmianę potencjału elektrody (określoną

jako szybkość polaryzacji). Krzywe woltamperometryczne są zazwyczaj czytelny i relatywnie łatwym do zinterpretowania zobrazowaniem procesów pojemnościowych lub reakcji redoks zachodzących na styku powierzchni elektrody i elektrolitu, a ich analiza dostarcza wielu informacji na temat kinetyki badanych procesów elektrodowych.

Woltamperogram zarejestrowany dla klasycznego EDLC, który z definicji powinien charakteryzować się w pełni odwracalnymi procesami ładowania i rozładowania, w przypadku prawidłowego funkcjonowania urządzenia przyjmuje kształt zbliżony do prostokąta, którego powierzchnia proporcjonalnie odpowiada akumulacji ładunku elektrycznego w podwójnej warstwie elektrycznej.

Pojemność właściwą pojedynczej elektrody EDLC wyznaczoną na podstawie analizy zarejestrowanego woltamperogramu można określić poniższym wzorem (równanie 10):

$$C_E = \frac{2 \times I}{v m_{el}} \quad (10)$$

gdzie:

$C_E$  – pojemność właściwa pojedynczej elektrody EDLC [ $F g^{-1}$ ],

$I$  – natężenie prądu [A],

$m_{el}$  – masa materiału aktywnego pojedynczej elektrody [g],

$v$  – szybkość polaryzacji [ $V s^{-1}$ ].

Natomiast przybliżoną pojemność właściwą w odniesieniu do całego urządzenia przedstawia poniższe równanie (równanie 11):

$$C_{EDLC} = \frac{I}{2 \times v m_{el}} \quad (11)$$

gdzie:

$C_{EDLC}$  – pojemność właściwa EDLC [ $F g^{-1}$ ],

$I$  – natężenie prądu [A],

$m_{el}$  – masa materiału aktywnego pojedynczej elektrody [g],

$v$  – szybkość polaryzacji [ $V s^{-1}$ ].

W niniejszej pracy z racji wykorzystania dwuelektrodowego symetrycznego układu pomiarowego oraz włókniny węglowej jako materiału elektrodowego, a także starannego dopasowania masy materiału aktywnego poszczególnych elektrod w obrębie jednego

urządzenia ( $\pm 0,1$  mg), pojemność właściwą przedstawiono w przeliczeniu na masę pojedynczej elektrody zgodnie z równaniem 10. Charakterystykę woltamperometryczną przeprowadzono dla wszystkich wytworzonych testowych komórek EDLC. W ramach podstawowej charakterystyki elektrochemicznej pomiary wykonano w zakresie potencjału  $0 - 0,8$  V z szybkością polaryzacji:  $5 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $25 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Podobne reżimy stosowano w ramach rozszerzonej charakterystyki elektrochemicznej wykonanej dla wybranych EDLC.

#### 4.5.2.2. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) jest popularną i szeroko rozpowszechnioną metodą charakterystyki wewnętrznych oporów urządzenia elektrochemicznego. Istotą pomiaru w tejże metodzie jest wyznaczanie impedancji ( $Z$ ), która definiowana jest jako opór zespolony będący odpowiedzią badanego układu na sinusoidalnie zmieniający się sygnał potencjałowy o zadanej amplitudzie lub sinusoidalnie zmieniający się sygnał prądowy (natężenia prądu) przy określonej częstotliwości. W metodzie EIS interpretacja zachodzących w badanym układzie procesów elektrochemicznych przebiega na drodze porównania zarejestrowanych zależności z modelowymi obwodami elektrycznymi (układami zastępczymi).

Definicja impedancji określa ten parametr jako zdolności badanego obwodu do hamowania przepływu prądu elektrycznego. Jako wielkość zespolona, impedancja złożona jest z części rzeczywistej – rezystancji stanowiącej opór czynny oraz części urojonej zwanej reaktancją stanowiącej opór bierny badanego układu (równanie 12):

$$Z = R - iX \quad (12)$$

gdzie:

$R$  – rezystancja (opór czynny) [ $\Omega$ ],

$X$  – reaktancja (opór bierny) [ $\Omega$ ],

$Z$  – impedancja [ $\Omega$ ],

$i$  – jednostka urojona.



Reaktancja układu jest odwrotnie proporcjonalna do pojemności (równanie 13):

$$X = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (13)$$

gdzie:

$C$  – pojemność układu [F],

$X$  – reaktancja układu [ $\Omega$ ],

$f$  – częstotliwość [Hz],

$\omega$  – częstość kołowa [Hz].

W związku tym, iż impedancja jest parametrem o charakterze zespolonym, również pojemność kondensatora wyznaczona na podstawie tej techniki może być przedstawiona z podziałem na część rzeczywistą  $C'$  (równanie 14) [280]:

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (14)$$

gdzie:

$C'$  – część rzeczywista pojemności układu [F],

$Z$  – impedancja [ $\Omega$ ],

$Z''$  – część urojona impedancji [ $\Omega$ ],

$\omega$  – częstość kołowa [Hz],

i urojoną  $C''$  (równanie 15) [280]:

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega |Z(\omega)|^2} \quad (15)$$

gdzie:

$C''$  – część urojona pojemności układu [F],

$Z$  – impedancja [ $\Omega$ ],

$Z'$  – część rzeczywista impedancji [ $\Omega$ ],

$\omega$  – częstość kołowa [Hz].

Część rzeczywistą ( $C'$ ) pojemności układu można przypisać wartości pojemności wyznaczonej przy pomocy metody galwanostatycznego ładowania/rozładowania

kondensatora. Natomiast część urojona ( $C''$ ) pojemności impedancyjnej jest miarą dyssypacji energii układu. Rzutując te dwa parametry jako funkcję częstotliwości otrzymuje się krzywe na podstawie których możliwe jest określenie stałej czasowej urządzenia ( $t_0$ , czas relaksacji), która w przypadku EDLC określa moment graniczny pomiędzy zachowaniem opornościowym a pojemnościowym kondensatora. Jednym z możliwych sposobów wyznaczenia tego parametru jest poniższe równanie (równanie 16):

$$t_0 = \frac{1}{f_0} \quad (16)$$

gdzie:

$t_0$  – czas relaksacji [s],

$f_0$  – maksimum zależności części urojonej pojemności od częstotliwości –  $C''(f)$  [Hz].

Graficzną interpretację widm impedancyjnych ze względu na mnogość potencjalnych danych przeprowadza się zazwyczaj w różnych układach współrzędnych. Jednym z popularniejszych sposobów analizy danych pochodzących z EIS są tak zwane wykresy Bode'go, które obrazują zebrane dane w układzie współrzędnych:  $\log Z = f(\log f)$ . Wykresy te stosuje się zazwyczaj do ustalenia zakresu częstotliwości przy których w układzie zachodzą charakterystyczne procesy elektrochemiczne. Nie mniej rozpowszechniona jest również prezentacja danych na krzywych Nyquista, na których dane impedancyjne osadzone są w układzie współrzędnych składającym się z części urojonej impedancji  $Z''$  stanowi (oś OY) oraz jej części rzeczywistej  $Z'$  (oś OX). Tak przedstawione widma impedancyjne pozwalają na relatywnie łatwą interpretację zachodzących w badanym układzie procesów elektrochemicznych.

Istotnym z punktu widzenia stosowania w kondensatorach elektrochemicznych pseudostálych elektrolitów polimerowych parametrem możliwym do określenia na podstawie EIS jest wartość rezystancji zastępczej ( $R_s$ ) badanego układu. W przypadku EDLC wartość tegoż parametru powiązana jest ściśle z oporem elektrolitu i uzyskuje się ją poprzez ekstrapolację wykresu Nyquista na oś rzeczywistej części impedancji (oś OX) do warunku  $Z'' = 0$ .

Pomiary EIS wytworzonych EDLC wykonano w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 100 kHz oraz przy amplitudzie 10 mV.

#### 4.5.2.3. Galwanostatyczne ładowanie/rozładowanie

Metoda galwanostatycznego ładowania/rozładowania (GCD, chronopotencjometria) podobnie jak woltamperometria cykliczna jest szeroko wykorzystywana w charakterystykach elektrochemicznych urządzeń magazynujących energię. Dzięki tej technice można z dużą dokładnością przewidzieć wydajność urządzeń elektrochemicznych (w tym kondensatorów) podczas długotrwałej i cyklicznej pracy pod obciążeniem zbliżonym do rzeczywistych warunków eksploatacji.

Istotą tej techniki jest cykliczne ładowanie i rozładowanie urządzenia w zadanym zakresie napięcia. Pojedynczy pomiar chronopotencjometryczny składa się z dwóch etapów: w pierwszym podczas ładowania układu rejestrowane jest napięcie w funkcji czasu przy stałym natężeniu prądu, drugi etap rozpoczyna się zaś po osiągnięciu zadanego maksymalnego napięcia, kiedy to następuje zmiana polaryzacji prądu i wyładowanie układu do stanu początkowego. Badanie to pozwala na uzyskanie danych dotyczących powtarzalności procesu ładowania, wielkości spadku omowego, pojemności właściwej oraz termodynamicznej odwracalności procesów elektrodowych.

Krzywa ładowania/rozładowania zarejestrowana dla klasycznego EDLC, dla którego te procesy z definicji powinny charakteryzować się pełną odwracalnością, w przypadku prawidłowego funkcjonowania urządzenia przyjmuje kształt zbliżony do trójkąta równoramiennego. Wynika to bezpośrednio z mechanizmu magazynowania ładunku w elektrycznej warstwie podwójnej na jakim opiera się działanie EDLC oraz braku elektrodowych reakcji redoks. Te dwa czynniki sprawiają, iż proces ładowania urządzenia jest całkowicie odwracalny, a co za tym idzie jego czas trwania powinien być równy w przybliżeniu czasowi trwania procesu rozładowania.

Pojemność właściwą pojedynczej elektrody EDLC wyznaczoną na podstawie metody galwanostatycznego ładowania/rozładowania można opisać równaniem 17:

$$C_E = \frac{2 \times I}{\frac{\Delta U}{\Delta t} m_{el}} \quad (17)$$

gdzie:

$C_E$  – pojemność właściwa pojedynczej elektrody EDLC [F g<sup>-1</sup>],

$I$  – zadane natężenie prądu [A],

$\frac{\Delta U}{\Delta t}$  – napięcie w funkcji czasu [V s<sup>-1</sup>],

$m_{el}$  – masa materiału aktywnego pojedynczej elektrody [g].

Natomiast przybliżoną pojemność właściwą w odniesieniu do całego urządzenia przedstawia poniższe równanie (równanie 18):

$$C_{EDLC} = \frac{I}{2 \times \frac{\Delta U}{\Delta t} m_{el}} \quad (18)$$

gdzie:

$C_{EDLC}$  – pojemność właściwa EDLC [ $F g^{-1}$ ],

$I$  – zadane natężenie prądu [A],

$\frac{\Delta U}{\Delta t}$  – napięcie w funkcji czasu [ $V s^{-1}$ ],

$m_{el}$  – masa materiału aktywnego pojedynczej elektrody [g].

Podobnie jak w przypadku woltamperometrii cyklicznej ze względów praktycznych pojemność właściwą badanych komórek EDLC przedstawiono w przeliczeniu na masę materiału aktywnego pojedynczej elektrody, zgodnie z równaniem 17.

Pomiary chronopotencjomeryczne w ramach podstawowej charakterystyki elektrochemicznej wytworzonych EDLC przeprowadzono w zakresie napięcia 0 – 0,8 V i przy zadanej gęstości prądu równej 1 A  $g^{-1}$ , wykonując 1000 cykli ładowania/rozładowania. Natomiast w przypadku rozszerzonej charakterystyki elektrochemicznej wybranych urządzeń, badanie to przeprowadzono również w zakresie napięcia 0 – 0,8 V i przy zadanej stałej gęstości prądu (1 A  $g^{-1}$ ), wykonując 10000 cykli ładowania/rozładowania.

## 5. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

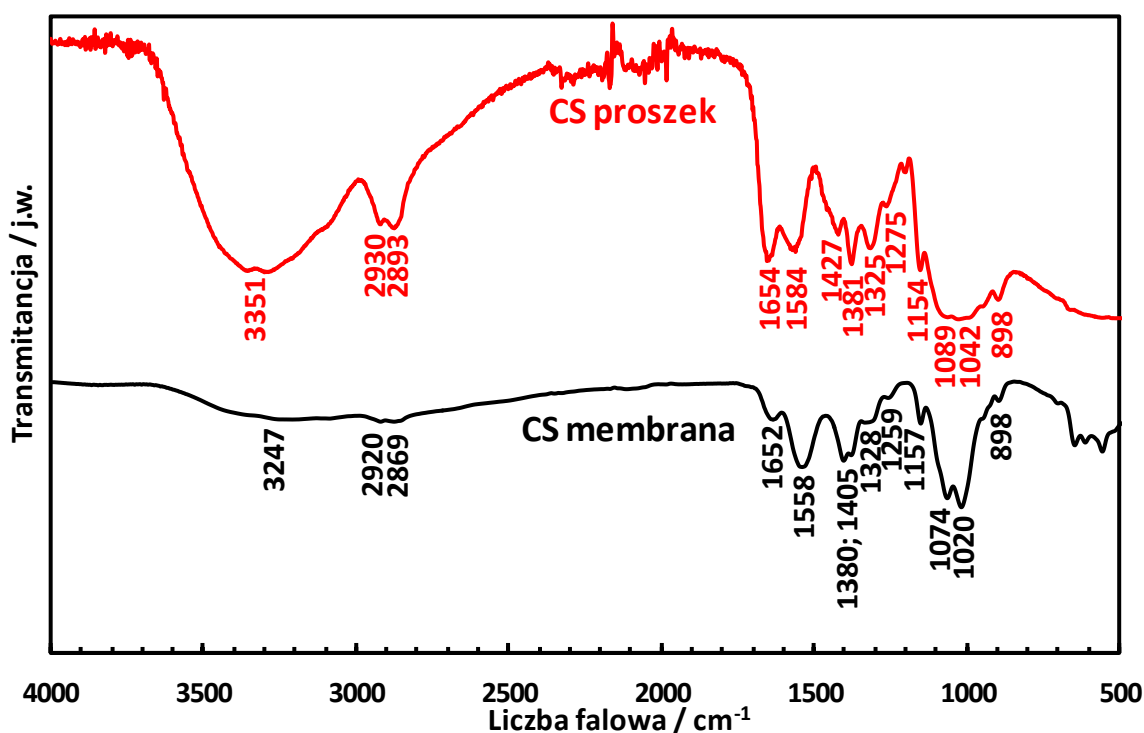
### 5.1. Charakterystyka skuteczności modyfikacji membran chitozanowych

#### 5.1.1. Analiza FTIR-ATR

Wszystkie widma FTIR-ATR zarejestrowane zostały w zakresie promieniowania podczerwonego 500 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , w temperaturze 25 °C.

##### 5.1.1.1. Efekt formowania membrany chitozanowej

Widma FTIR-ATR wyjściowego osuszonego proszku chitozanowego (37 °C, do stałej masy) oraz pozbawionej wilgoci niemodyfikowanej membrany chitozanowej przedstawiono na rysunku 40.



Rysunek 40. Widma FTIR-ATR źródłowego proszku chitozanowego oraz niemodyfikowanej membrany chitozanowej.

Ogólny przebieg widm zarejestrowanych zarówno dla proszku chitozanowego jak i niemodyfikowanej membrany jest charakterystyczny dla tego polisacharydu i nie wykazuje większych odstępstw od opisanych w literaturze przypadków [281,282]. Analizując oba widma można wyróżnić standardowe dla polisacharydów pasma świadczące o obecności w strukturze badanych prób wiązań glikozydowych, grup hydroksylowych oraz charakterystyczne w przypadku chitozanu pasma pochodzące od grup funkcyjnych zawierających atom azotu.

W przebiegu widma proszku chitozanowego (rysunek 40; czerwona krzywa) widoczne jest szerokie pasmo w przedziale  $2995 - 3695 \text{ cm}^{-1}$  z pikiem intensywności przy  $3351 \text{ cm}^{-1}$ , odpowiadające nakładającym się drganiom rozciągającym grup  $-\text{OH}$  oraz ugrupowania  $-\text{NH}$  [281–283]. Ponadto szerokie i intensywne pasmo w omawianych zakresach długości fali świadczy o dużej ilości wiązań wodorowych w strukturze badanego materiału [284]. Z kolei standardowy dla polisacharydów wyraźny dublet pasm z pikami przy  $2930 \text{ cm}^{-1}$  i  $2893 \text{ cm}^{-1}$  przypisuje się drganiom rozciągającym  $-\text{CH}$  [281–283]. Najbardziej charakterystycznym pasmem występującym w widmach chityny/chitozanu jest pochodzące od drgań rozciągających karbonylu grup N-acetylowych pasmo amidowe I występujące zazwyczaj w okolicach  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$  ( $\alpha$ -chityna). Jednakże w przypadku badanego proszku chitozanowego ze względu na obecność wewnątrzcząsteczkowych ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ ) i międzycząsteczkowych ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}(\text{C}6)$ ,  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ ) wiązań wodorowych oraz przeprowadzonej wcześniej deacetylacji polisacharydu, pasmo to jest wyraźnie przesunięte w stronę większych liczb falowych ( $1654 \text{ cm}^{-1}$ ) [93,285]. Należy jednak zauważyć, iż pik przy  $1654 \text{ cm}^{-1}$  można również interpretować jako pasmo pochodzące od drgań zginających pierwszorzędowej aminy [281]. Podobna sytuacja występuje w przypadku piku  $1584 \text{ cm}^{-1}$ , który można zinterpretować jako szczyt intensywności pasma amidowego II indukowanego drganiami rozciągającymi  $\text{C}-\text{N}$  i  $\text{N}-\text{H}$  wewnątrz grupy N-acetylowej lub jako drugie pasmo potwierdzające drgania zginające pierwszorzędowej aminy [281,285]. Natomiast pasmo amidowe III odpowiadające drganiom rozciągającymi  $\text{C}-\text{N}$  i zginającym  $\text{N}-\text{H}$  można bezsprzecznie zlokalizować przy liczbie falowej  $1325 \text{ cm}^{-1}$ . Kolejne pasma odpowiadają zginającym wibracjom grup  $\text{CH}_2$  ( $1427 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz symetrycznym deformacjom grupy  $\text{CH}_3$  w ugrupowaniu N-acetylowym ( $1381 \text{ cm}^{-1}$ ). Sygnał obserwowany przy  $1275 \text{ cm}^{-1}$  przypisać można drganiom zginającym grup  $-\text{OH}$  chitozanu. Pozostałe pasma odzwierciedlające piranozową strukturę łańcucha polimerowego chitozanu takie jak:  $1154 \text{ cm}^{-1}$  (rozciągające drgania wewnątrz mostka  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), dublet  $1089$  i  $1042 \text{ cm}^{-1}$  (drgania rozciągające  $\text{C}-\text{O}$  w pierścieniu) oraz  $898 \text{ cm}^{-1}$  (drgania zginające  $\text{C}-\text{H}$  wiązania glikozydowego) mieszczą się w standardach literaturowych bez większych odchyleń [93,281–285].

Porównując widmo niemodyfikowanej membrany chitozanowej (rysunek 40; czarna krzywa) do przebiegu widma proszku chitozanowego (rysunek 40; czerwona krzywa) można zauważyć, iż w wyniku procesu przetwarzania chitozanu w formę membrany pasma charakterystyczne odzwierciedlające obecność konkretnych grup funkcyjnych w strukturze łańcucha polimerowego nie zanikają zupełnie i nie zmieniają znacząco swojego położenia, a ponadto korespondują one z pasmami widma

nieprzetworzonego chitozanu. Nie pojawiają się również żadne dodatkowe pasma, które świadczyłyby o zmianach w strukturze chemicznej łańcucha polimerowego chitozanu.

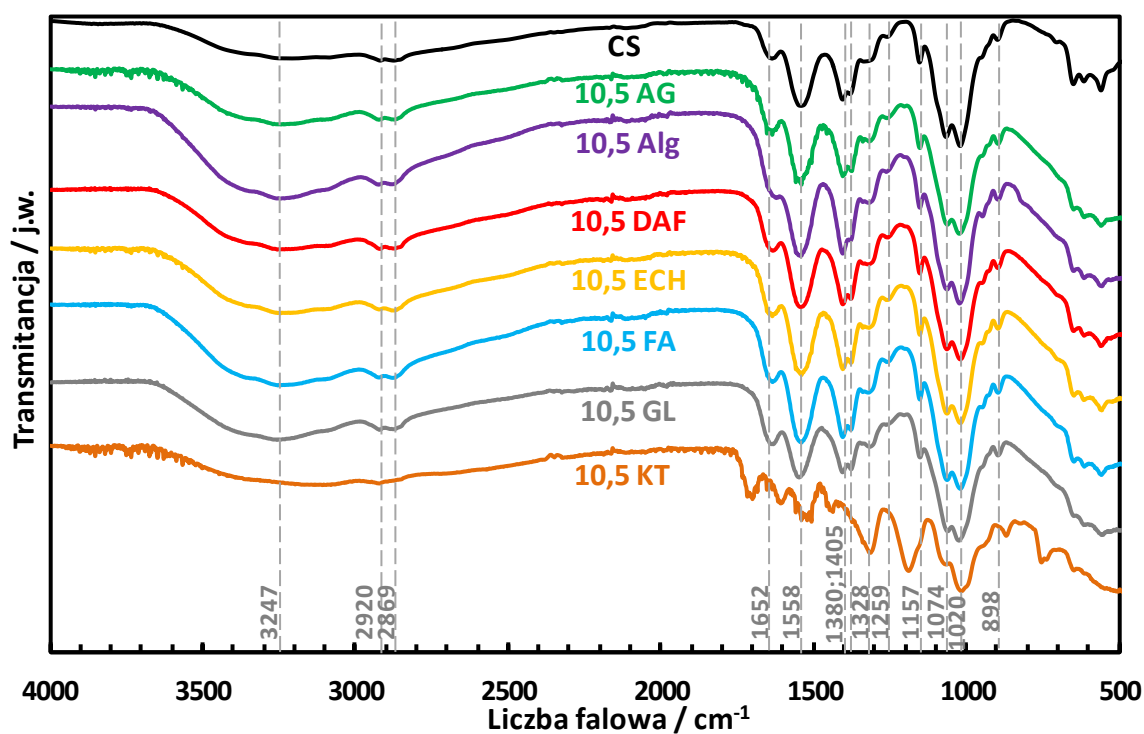
Jedną ze znaczących zmian, zauważalną w wyniku przetworzenia chitozanu jest znaczny spadek intensywności i szerokości niektórych pasm, szczególnie widoczny tam gdzie na pasma pochodzące od grup funkcyjnych nakładał się efekt drgań pochodzących od wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Wyjątkowo jaskrawym przykładem jest tutaj pasmo absorpcyjne w przedziale  $2995 - 3695 \text{ cm}^{-1}$ , szczególnie wrażliwe na zmiany w strukturze oddziaływań wodorowych, którego intensywność w porównaniu z niemodyfikowanym chitozanem spadła kilkukrotnie (rysunek 40; czarna krzywa). O zniszczeniu sieci wiązań wodorowych chitozanu świadczy również zmniejszenie intensywności i wyraźne rozdzielanie pików dubletu  $1652/1558 \text{ cm}^{-1}$  (rysunek 40; czarna krzywa) odzwierciedlającego między innymi wewnątrzcząsteczkowe ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ ) i międzycząsteczkowe ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HO}(\text{C}6)$ ,  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ ) wiązania wodorowe pierwszorzędowych grup aminowych i nielicznych grup acetyloaminowych [281]. Rozpatrując znaczące przesunięcia pasm widma niemodyfikowanej membrany chitozanowej w odniesieniu do widma źródłowego proszku chitozanowego, wyróżnić należy przesunięcie pasma  $1584 \text{ cm}^{-1}$  (amid II/I rzędowa mina) w stronę większych długości fali  $\rightarrow 1558 \text{ cm}^{-1}$  co jednoznacznie identyfikuje je jako indukowane drganiami rozciągającymi C–N i N–H wewnątrz grupy N–acetylowej pasmo amidowe II [93].

Uogólniając analiza FTIR-ATR jednoznacznie potwierdza, iż w wyniku procesu rozpuszczania chitozanu i jego późniejszego formowania metodą odparowania rozpuszczalnika, sieć wewnątrz- i międzyłańcuchowych wiązań wodorowych ulega silnemu zredukowaniu i przebudowie, co z kolei może skutkować zmniejszeniem stopnia krystaliczności chitozanu w porównaniu do materiału wyjściowego czy samej chityny.

#### **5.1.1.2. Efekt modyfikacji membran chitozanowych**

Widma FTIR-ATR pozbawionych wilgoci zmodyfikowanych membran chitozanowych przedstawiono na rysunku 41. W poniższym zestawieniu uwzględniono jedynie próby w których zastosowano maksymalną zawartość czynnika modyfikującego ( $10,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ ). Pozostałe widma FTIR-ATR wytworzonych w toku badań membran uporządkowane w zależności od rodzaju i ilości zastosowanego czynnika modyfikującego zostały umieszczone w suplemencie pracy (rysunki A1 – A6) oraz na rysunku 42 (kwas taninowy; KT). Analiza tych zestawień ukazuje, że w przypadku modyfikatorów zawierających grupę aldehydową w strukturze cząsteczki, a także epichlorohydryny (ECH) i alginianu sodu (Alg) brak jest znaczącego wpływu ilości dodatku modyfikującego na

przebieg widma FTIR-ATR (rysunki A1 – A6). Jedyną istotną zmianą, jaka jest obserwowana w tych widmach, dotyczy wzrostu wraz z ilością dodatku modyfikującego intensywności szerokiego pasma o maksimum przy  $3247\text{ cm}^{-1}$  (widmo niemodyfikowanej membrany chitozanej), powiązanego między innymi z obecnością oddziaływań wodorowych [281,282]. Może to świadczyć o tym, że w przypadku tych konkretnych modyfikatorów chitozanu w pewnym stopniu odbudowana została struktura hydrofobowych wiązań wodorowych polisacharydu. Efekt ten jest najlepiej widoczny w przypadku modyfikacji alginianem sodu (rysunek A2), choć tak duży wzrost intensywności może być spowodowany nakładaniem się pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grup  $-\text{OH}$ , które wprowadzane są wraz z łańcuchami polimerowymi tegoż polisacharydu [286].



**Rysunek 41.** Widma FTIR-ATR niemodyfikowanej oraz zmodyfikowanych membran chitozanych (wersja z największą zastosowaną ilością dodatku sieciującego).

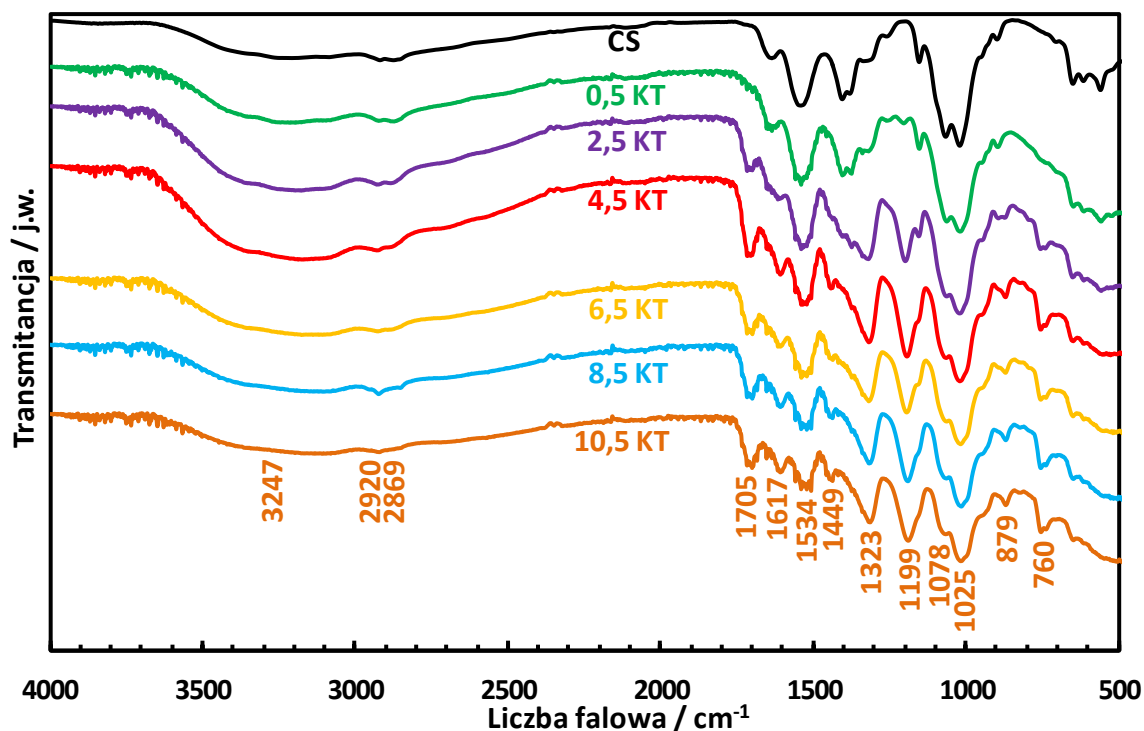
W przypadku pozostałych pasm, ich przesunięcia i zmiany intensywności, tak odniesieniu do próby referencyjnej jak i w ujęciu zwiększającej się ilości modyfikatora chitozanu są znikome. Jest to istotna informacja szczególnie w przypadku membran chitozanych sieciowanych związkami zawierającymi grupę aldehydową takimi jak: aldehyd glutarowy (AG), dialdehyd ftalowy (DAF), formaldehyd (FA) czy glioksal (GL), gdyż może to świadczyć o niestechiometrycznym stosunku grup aminowych chitozanu do grup funkcyjnych modyfikatora. Tak więc nawet w przypadku najwyższego stężenia



czynnika sieciującego w membranie chitozanowej w wyniku reakcji sieciowania tworzy się tylko niewielka ilość wiązań iminowych (na tyle mała że efekt ten nie jest widoczny na widmach FTIR-ATR), dzięki czemu pozostaje zachowany naturalny polikationowy charakter chitozanu. Pozostałe nieprzereagowane grupy aminowe po sprotonowaniu mogą brać udział w procesie przewodzenia jonów, co w przypadku wykorzystania membrany chitozanowej jako matrycy elektrolitu hydrożelowego jest niezwykle pożądanym efektem.

Kolejną ważną obserwacją w przypadku membran modyfikowanych czynnikami o charakterze aldehydowym (AG, DAF, FA, GL) jest brak w przebiegu ich widm charakterystycznego pasma przy  $1707\text{ cm}^{-1}$ , związanego z obecnością w badanej próbce wolnych grup aldehydowych [287]. Świadczy to o braku w strukturze danej membrany wolnych nieprzereagowanych cząsteczek czynnika sieciującego oraz potwierdza skuteczność etapu płukania w procesie wytwarzania membran chitozanowych.

W wyniku dalszej analizy widm nie zarejestrowano również powstawania żadnych nowych pasm wynikających z obecności w strukturze membrany chitozanowej dodatków modyfikujących. Wyjątek stanowi tu jednak modyfikacja kwasem taninowym (KT), której widma jako jedyne ulegają znaczącej zmianie w odniesieniu do próby referencyjnej wraz ze wzrostem zawartości modyfikatora w membranie chitozanowej (rysunek 42).



**Rysunek 42.** Widma FTIR-ATR membran chitozanowych modyfikowanych kwasem taninowym, z uwzględnieniem różnej ilości dodatku sieciującego.

Powyższe zestawienie (rysunek 42) ukazuje, że wraz ze wzrostem zawartości kwasu taninowego w membranie chitozanowej pasma charakterystyczne chitozanu ulegają znacznemu przesunięciu i osłabieniu (np. amid I/amid II,  $1652\text{ cm}^{-1}/1558\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1617\text{ cm}^{-1}/1534\text{ cm}^{-1}$  czy dublet  $1074\text{ cm}^{-1}/1020\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1078\text{ cm}^{-1}/1025\text{ cm}^{-1}$ ), a niektóre z nich zostają przykryte pasmami pochodzącymi od grup funkcyjnych kwasu taninowego lub całkowicie zanikają (np. dublet  $1405\text{ cm}^{-1}/1380\text{ cm}^{-1}$ , czy pasmo  $1157\text{ cm}^{-1}$ ). Można również zaobserwować swoistą ewolucję nowych pasm pochodzących od dodatku modyfikującego takich jak:  $1705\text{ cm}^{-1}$  (drżania rozciągające grupy estrowej kwasu taninowego),  $1449\text{ cm}^{-1}$  (drżania rozciągające C–C pierścienia aromatycznego),  $1199\text{ cm}^{-1}$  (drżania rozciągające C–O grupy karbonylowej) oraz  $760\text{ cm}^{-1}$  (drżania deformacyjne C=C pierścienia aromatycznego) [288,289].

### **5.1.2. Pomiar kąta zwilżania oraz swobodna energia powierzchniowa**

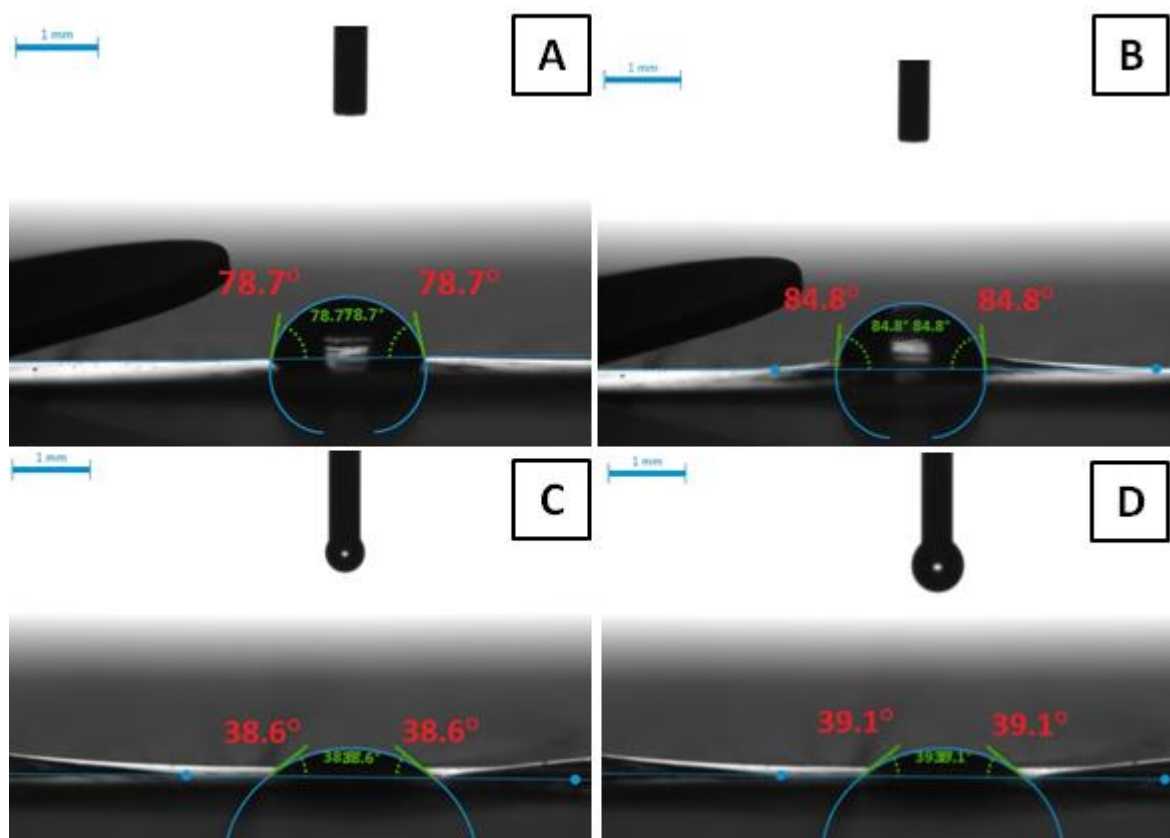
Pomiary kąta zwilżania niemodyfikowanej i poszczególnych modyfikowanych membran chitozanowych przeprowadzono metodą siedzącej kropli w temperaturze  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Do obliczenia swobodnej energii powierzchniowej (SEP) wykorzystano model Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), w którym to SEP określona jest jako suma dwóch składowych: polarnej i dyspersyjnej [290,291]. Koniecznością w przypadku tej metody jest zmierzenie kąta zwilżania materiału z wykorzystaniem dwóch cieczy kroplowych o odmiennej polarności, zazwyczaj stosowanymi substancjami są woda (składowa polarna) i inna ciecz o niskiej polarności np. diiodometan (składowa dyspersyjna). Niestety chitozan jako pochodna chityny, w swojej niemodyfikowanej formie jest polisacharydem wysoce hydrofilowym, dlatego też wszelkie próby zmierzenia jego zwilżalności z zastosowaniem wody jako cieczy kroplowej kończą się natychmiastowym wchłonięciem kropli i pęcznieniem membrany. Zjawisko to uniemożliwia uzyskanie stabilnej kropli na powierzchni membrany, której średni kąt zwilżania dałoby się określić bez obarczenia wyniku znacznym błędem. Dlatego też do określenia składowej polarnej wykorzystano glikol etylenowy, który na powierzchni badanych membran chitozanowych tworzy relatywnie stabilną i trwałą kroplę.

#### **5.1.2.1. Niemodyfikowana membrana chitozanowa**

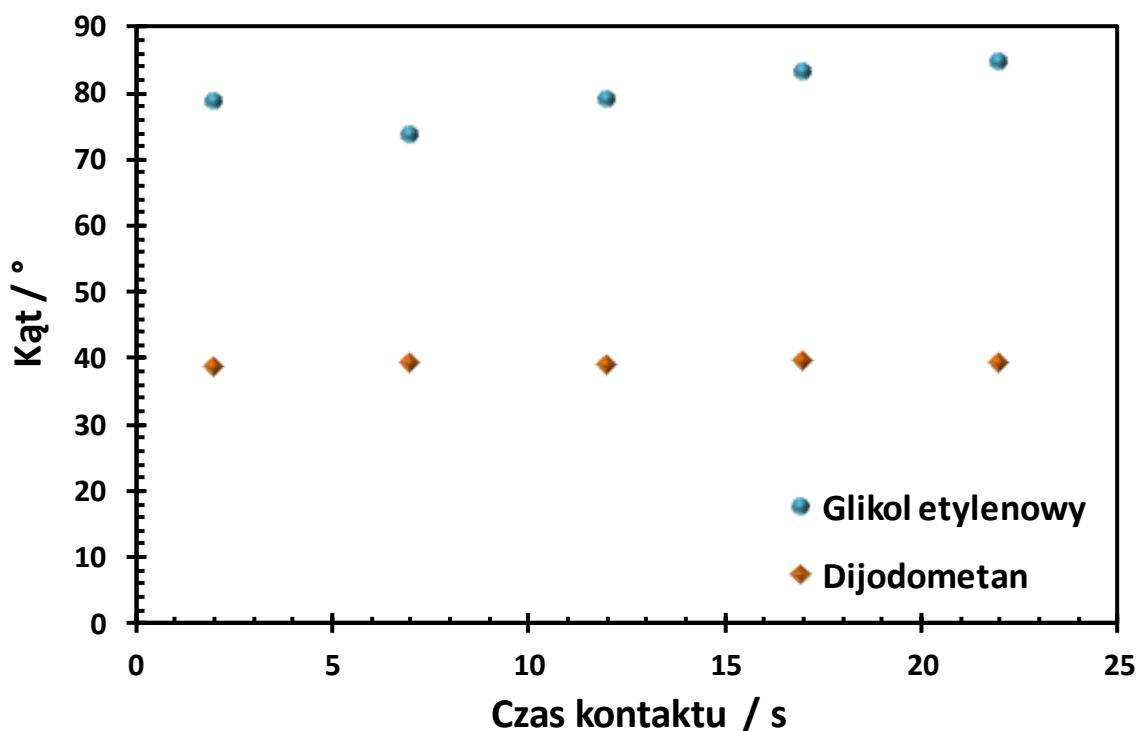
Rysunek 43 przedstawia zdjęcia kropli wykonane na początku i końcu (po 2 s i 22 s od nakroplenia cieczy) serii pomiarowej przeprowadzonej dla niemodyfikowanej membrany chitozanowej (CS). Natomiast zmianę poszczególnych kątów zwilżania

w zależności od czasu kontaktu kropli cieczy z powierzchnią tej membrany można śledzić na rysunku 44.



**Rysunek 43.** Kąty zwilżania zmierzone dla niemodyfikowanej membrany chitozanowej (CS): po 2 s od nakroplenia glikolu etylenowego (A) i po 22 s od nakroplenia glikolu etylenowego (B); oraz po 2 s od nakroplenia diiodometanu (C) i po 22 s od nakroplenia diiodometanu (D).

Zarówno analiza zdjęć jak i poniższej zależności ujawnia, iż w przypadku diiodometanu, wielkość i kształt kropli jest relatywnie stały, a wartości zmierzonych kątów zwilżania w serii (rysunek 44) nie ulegają znacznym fluktuacjom. Natomiast zdecydowanie odmienną sytuację można zaobserwować w przypadku glikolu etylenowego, gdzie zarejestrowany początkowy kąt zwilżania ( $78,7^\circ$ ) jest zdecydowanie niższy od końcowego ( $84,8^\circ$ ). Zjawisko to jest spowodowane podobnymi jak w przypadku wody interakcjami cieczy z powierzchnią membrany chitozanowej, jednak dzięki mniejszej polarności glikolu etylenowego jego kropla nie jest całkowicie wchłaniana w procesie pęcznienia chitozanu i po około 12 s od nakroplenia jej kształt i rozmiar ulegają stabilizacji. Wykorzystując dopasowanie Young-Laplace'a z serii pomiarów wyznaczone zostały uśrednione kąty zwilżania dla poszczególnych cieczy:  $79,8^\circ \pm 4,3^\circ$  dla glikolu etylenowego i  $39,1^\circ \pm 0,3^\circ$  w przypadku diiodometanu. Wartości te wskazują, iż powierzchnia niemodyfikowanej membrany chitozanowej jest zdecydowanie lepiej zwilżalna przez ciecze niepolarne [196].



**Rysunek 44.** Zależności kąta zwilżania niemodyfikowanej membrany chitozanowej (CS) glikolem etylenowym i diiodometanem od czasu kontaktu kropli cieczy z powierzchnią badanego materiału.

Na podstawie pomiarów kąta zwilżania wyznaczono również SEP niemodyfikowanej membrany chitozanowej. Wykorzystując model OWRK określono wartość składowej polarnej na poziomie  $3,5 \pm 1,4 \text{ mN m}^{-1}$  oraz składowej dyspersyjnej  $40,0 \pm 0,2 \text{ mN m}^{-1}$ . Całociowa swobodna energia powierzchniowa tej membrany wyniosła  $43,5 \pm 1,6 \text{ mN m}^{-1}$ . Wartości te świadczą o hydrofilowości niemodyfikowanej membrany chitozanowej oraz relatywnie dużym udziale oddziaływań polarnych na powierzchni badanego materiału [180,196,292]. Niemniej jednak należy zauważyć, że w tym przypadku większą część SEP stanowią oddziaływania dyspersyjne, co z kolei pozwala na rozpatrywanie membran chitozanowych jako potencjalne matryce polimerowe dla pseudostałych elektrolitów polimerowych, wykorzystujących jako fazę rozproszoną zarówno elektrolity wodne jak i ciecze o charakterze organicznym.

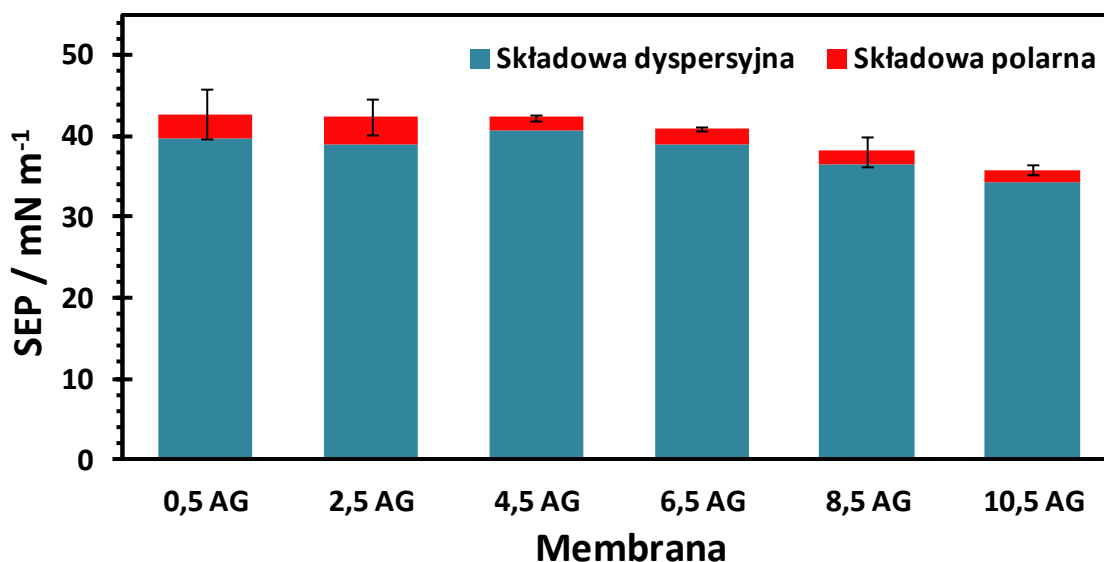
#### 5.1.2.2. Wpływ modyfikacji na swobodną energię powierzchniową membran

Rysunki 45 – 51 przedstawiają zestawienie całkowitej swobodnej energii powierzchniowej wyznaczonej na podstawie modelu OWRK dla poszczególnych membran na bazie chitozanu wraz z uwzględnieniem części składowej polarnej (czerwony) i dyspersyjnej (niebieski) tegoż parametru. Dokładne wartości całkowitej SEP oraz jej

składowych na podstawie których wykonano poniższe grafiki zawarto w tabeli A1 zamieszczonej w aneksie pracy.

Wstępna analiza wyznaczonych wartości SEP w odniesieniu do niemodyfikowanej membrany chitozanowej ( $43,5 \pm 1,6 \text{ mN m}^{-1}$ ; w tym  $40,0 \text{ mN m}^{-1}$  składowa dyspersyjna i  $3,5 \text{ mN m}^{-1}$  składowa polarna) ujawnia, iż już niewielka ilość dodatku modyfikującego zmniejsza wartość tego parametru dla danej membrany oraz że w przypadku większości modyfikacji (wyjątek alginian sodu) zwiększenie ilości modyfikatora wyraźnie zmniejsza udział oddziaływań polarnych w sumarycznej SEP.

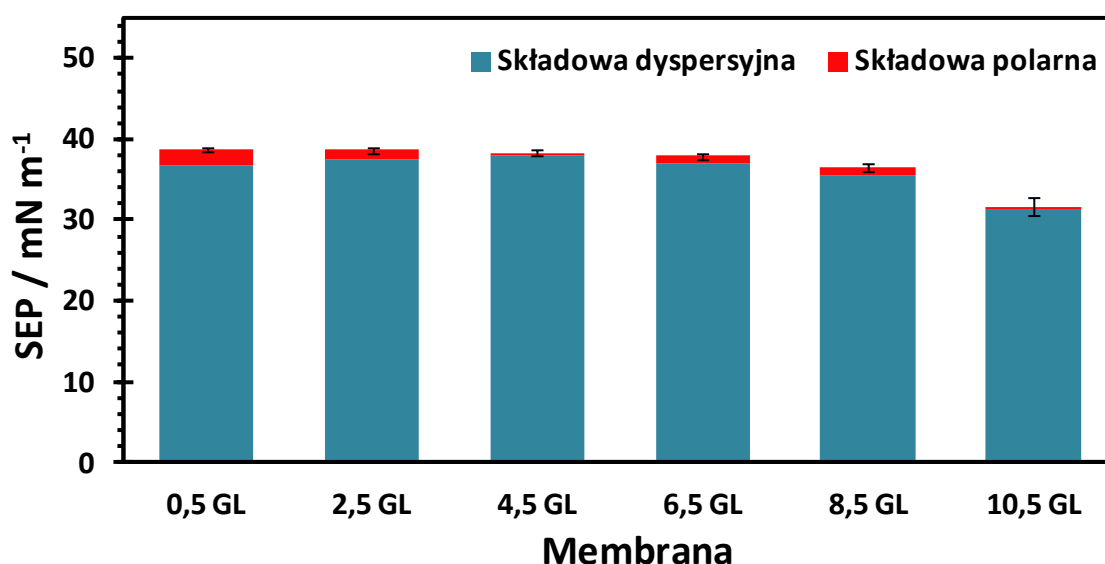
Uwzględniając rodzaj oddziaływań pomiędzy łańcuchami chitozanu a cząsteczkami związków modyfikujących można zaobserwować, iż w przypadku czynników sieciujących zawierających w swojej strukturze grupę aldehydową (aldehyd glutarowy, AG; dialdehyd ftalowy, DAF; formaldehyd, FA; glioksal, GL) dodatek modyfikatora stopniowo zmniejsza wartość SEP od wartości zbliżonych do niemodyfikowanej membrany chitozanowej ( $42,8 \text{ mN m}^{-1}$  dla 0,5 AG;  $42,5 \text{ mN m}^{-1}$  dla 0,5 DAF;  $41,6 \text{ mN m}^{-1}$  dla 0,5 FA;  $38,8 \text{ mN m}^{-1}$  dla 0,5 GL) do poziomu o około  $10 \text{ mN m}^{-1}$  niższego niż membrana odniesienia ( $35,9 \text{ mN m}^{-1}$  dla 10,5 AG;  $30,0 \text{ mN m}^{-1}$  dla 10,5 DAF;  $30,3 \text{ mN m}^{-1}$  dla 10,5 FA;  $31,7 \text{ mN m}^{-1}$  dla 10,5 GL) w przypadku membran z największym stężeniem czynnika sieciującego (rysunki 45 – 48; tabela A1).



**Rysunek 45.** Wartość SEP membran chitozanowych modyfikowanych aldehydem glutarowym (AG), z uwzględnieniem części polarnej i dyspersyjnej.

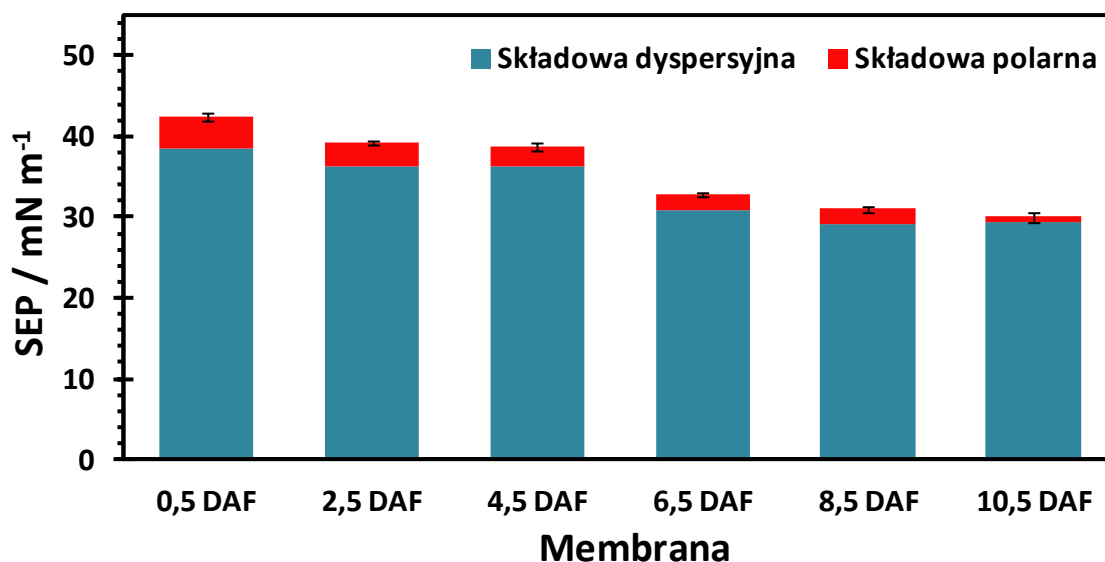
Ponadto w przypadku tychże modyfikatorów (AG, DAF, FA, GL) wyraźnie zauważalny jest również spadek udziału składowej polarnej w całościowej wartości SEP wraz ze wzrostem zawartości czynnika sieciującego w membranie, a w skrajnych przypadkach takich jak modyfikacja glioksałem prawie całkowity zanik tych oddziaływań na

powierzchni badanej membrany (rysunek 46; składowa polarna dla 10,5 GL =  $0,3 \text{ mN m}^{-1}$ ). Zjawisko to jest najprawdopodobniej spowodowane znacznym ograniczeniem ilości polarnych grup funkcyjnych w łańcuchach polimerowych chitozanu poprzez formowanie wiązań iminowych pomiędzy aldehydowym modyfikatorem a grupą aminową. Fakt, iż sieciowanie chitozanu dialdehydami ma wpływ także na składową polarną SEP membran może świadczyć o powstawaniu mostków sieciujących nie tylko pomiędzy sąsiednimi łańcuchami polisacharydu, ale także o tworzeniu wewnątrzłańcuchowych mostków pomiędzy sąsiednimi grupami aminowymi tego samego łańcucha polimerowego. Efekt wysycenia powierzchniowych grup aminowych jest najintensywniejszy w przypadku modyfikacji glioksałem gdzie już niewielki dodatek modyfikatora powoduje znaczną redukcję powierzchniowych oddziaływań polarnych, utrzymującą się niezależnie od ilości dodatku sieciującego w membranie, co można zaobserwować na rysunku 46.

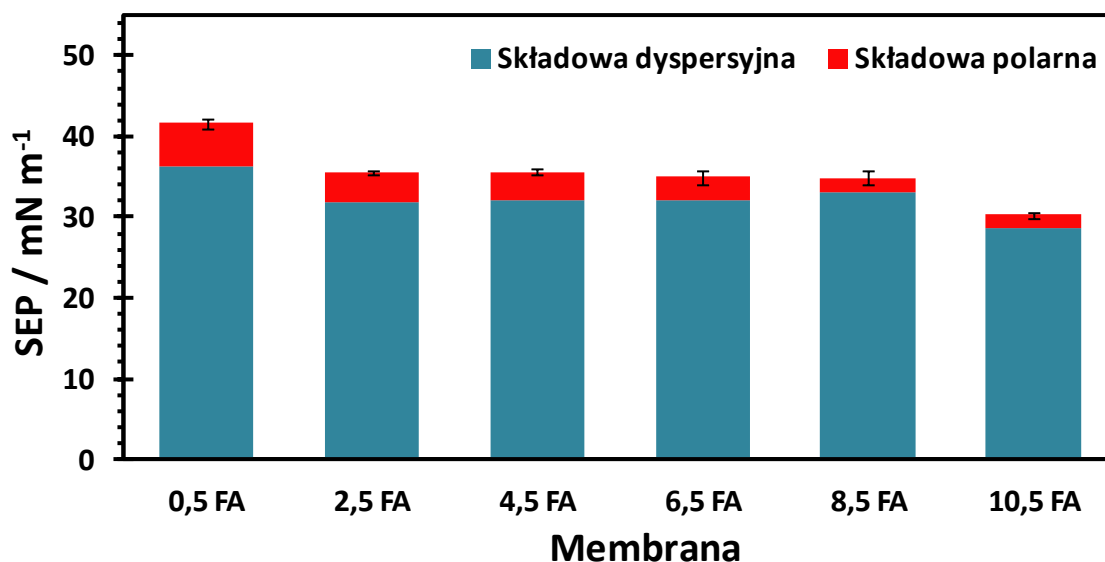


**Rysunek 46.** Wartość SEP membran chitozanowych modyfikowanych glioksałem (GL), z uwzględnieniem części polarnej i dyspersyjnej.

W przypadku pozostałych modyfikacji membran chitozanowych aldehydowymi czynnikami sieciującymi spadek udziału składowej polarnej w całościowej SEP jest proporcjonalny do zawartości czynnika modyfikującego (rysunki 45, 47, 48). Najmniejszy spadek SEP spośród aldehydowych czynników sieciujących powoduje dodatek aldehydu glutarowego (rysunek 45), natomiast dodatek dialdehydu ftalowego (rysunek 47) czy formaldehydu (rysunek 48) charakteryzuje się silną zależnością wartości SEP od ilości modyfikatora w membranie chitozanowej.



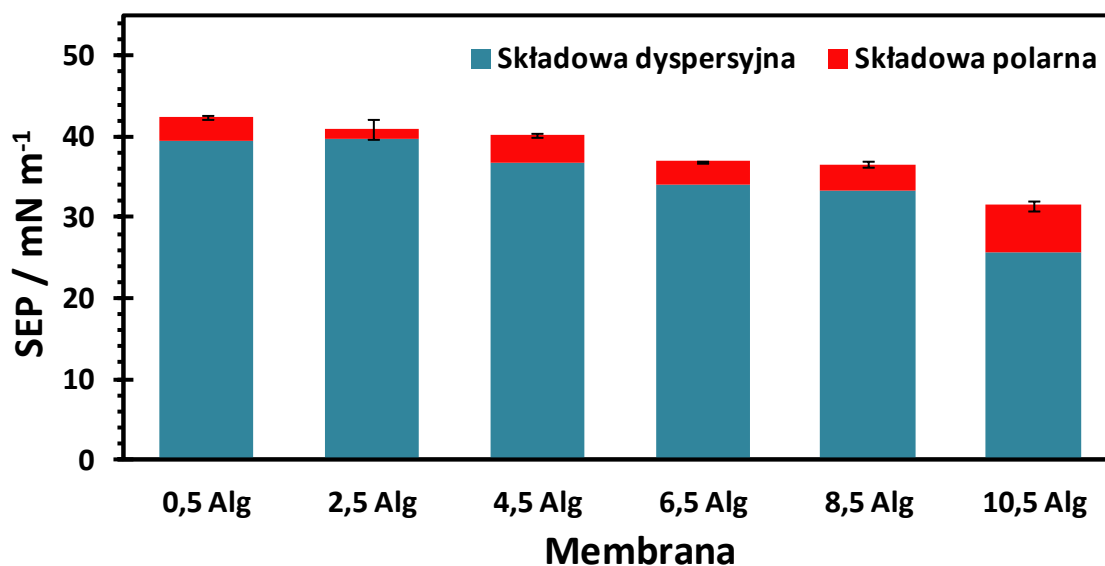
**Rysunek 47.** Wartość SEP membran chitozanowych modyfikowanych dialdehydem ftalowym (DAF), z uwzględnieniem części polarnej i dyspersyjnej.



**Rysunek 48.** Wartość SEP membran chitozanowych modyfikowanych formaldehydem (FA), z uwzględnieniem części polarnej i dyspersyjnej.

Całościowa analiza SEP membran usieciowanych aldehydami ujawnia, że zarówno dzięki zmianie ilości dodatku modyfikującego jak i budowy jego cząsteczki możliwe jest uzyskanie membran chitozanowych o zróżnicowanych właściwościach powierzchniowych. Uogólniając usieciowanie chitozanu związkami zawierającymi grupy aldehydowe powoduje efekt hydrofobizacji powierzchni membrany powiązany z jednoczesnym zanikiem oddziaływań polarnych. Jednakże poprzez dobór odpowiedniego czynnika sieciującego jak i jego stężenia w membranie możliwe jest sterowanie zarówno spadkiem składowej dyspersyjnej jak i polarnej SEP.

Analiza SEP w przypadku modyfikatorów innych niż aldehydowe czynniki sieciujące pokazuje, iż rodzaj oddziaływań pomiędzy cząsteczką modyfikatora a łańcuchami polimerowymi chitozanu ma kluczowe znaczenie w przypadku swobodnej energii powierzchniowej membran. Przykładem całkowitego odwrócenia zależności udziału składowej polarnej w SEP od stężenia modyfikatora w membranie (w odniesieniu sieciowania aldehydami) jest modyfikacja algininem sodu (Alg) (rysunek 49).



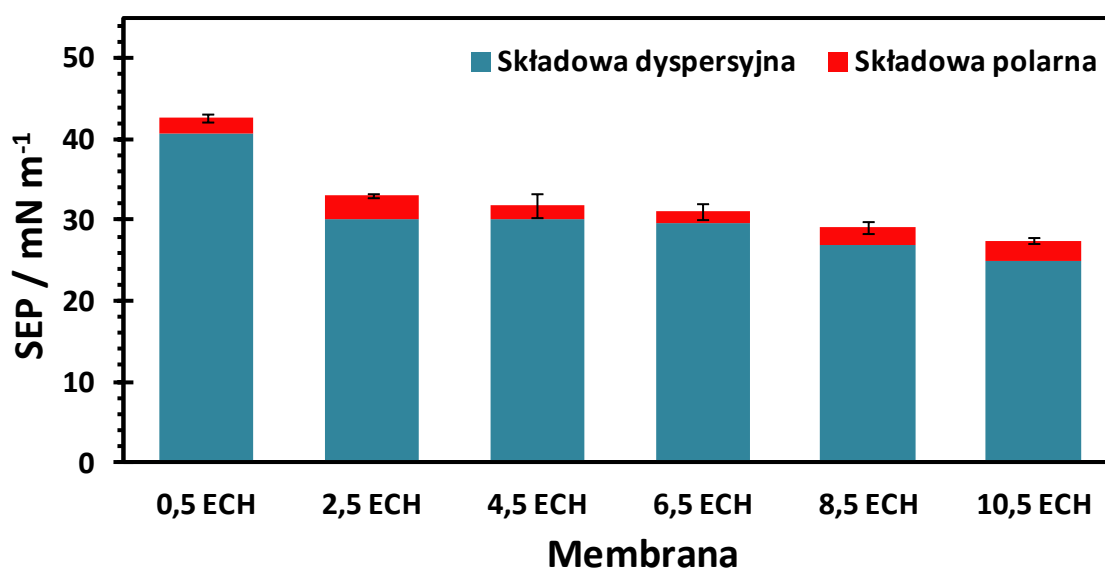
**Rysunek 49.** Wartość SEP membran chitozanowych modyfikowanych alginianem sodu (Alg), z uwzględnieniem części polarnej i dyspersyjnej.

Choć podobnie jak we wcześniejszych przypadkach wraz ze zwiększeniem ilości modyfikatora w membranie spada wartość sumarycznej SEP (od 42,4 mN m<sup>-1</sup> dla 0,5 Alg do 31,5 mN m<sup>-1</sup> dla 10,5 Alg), to dodatek alginianu sodu powoduje jednocześnie znaczny wzrost składowej polarnej SEP (od 2,9 mN m<sup>-1</sup> dla 0,5 Alg do 5,7 mN m<sup>-1</sup> dla 10,5 Alg), która w skrajnym przypadku (membrana 10,5 Alg) przekracza wartość zarejestrowaną dla niemodyfikowanej membrany chitozanowej. Taki stan rzeczy można wytłumaczyć polianionowym charakterem alginianu sodu, który po wymieszaniu z chitozanem tworzy z nim kompleks polielektrolitu (rysunek 30). Oddziaływania jonowe pomiędzy łańcuchami polimerowymi tych dwóch polisacharydów w tymże kompleksie dają synergiczny efekt zwiększenia składowej polarnej SEP, który to jest jeszcze dodatkowo wzmacniany poprzez wprowadzanie na powierzchnię membrany wraz z alginianem sodu dodatkowych polaryzowalnych grup funkcyjnych.

Kolejną modyfikacją membrany chitozanowej, której wpływ na swobodną energię powierzchniową jest znaczący to sieciowanie epichlorohydryną (ECH) (rysunek 25). W tym przypadku wiązania eterowe tworzone przez epichlorohydrynę z grupami hydroksylowymi przy węglach C-6 dają efekt wyraźnego obniżenia SEP wraz ze



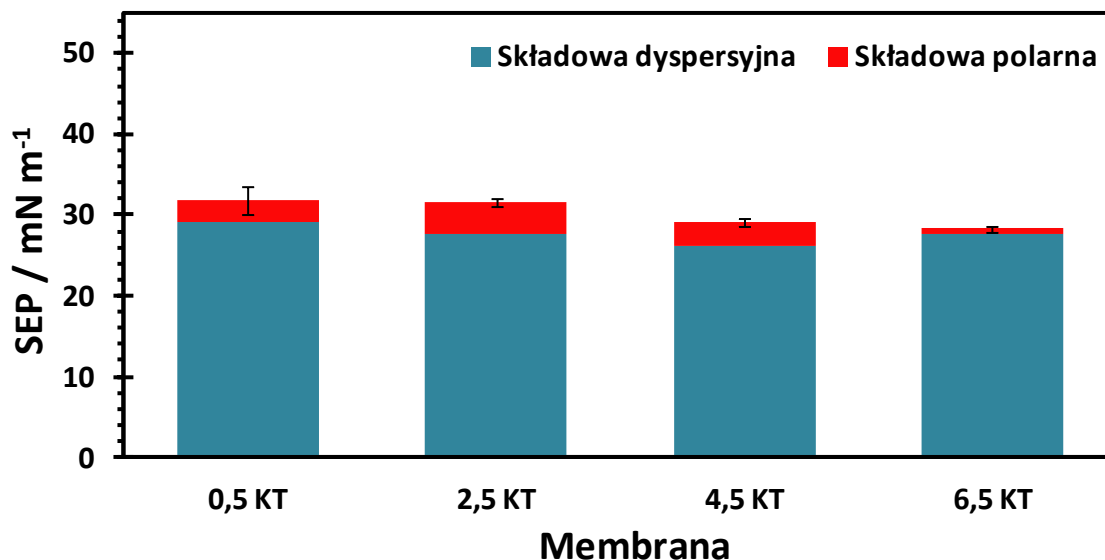
wzrostem ilości czynnika sieciującego w membranie (rysunek 50). Należy jednak zwrócić uwagę, iż spadek ten jest spowodowany głównie zmniejszeniem składowej dyspersyjnej (od  $40,8 \text{ mN m}^{-1}$  dla 0,5 ECH do  $25,0 \text{ mN m}^{-1}$  dla 10,5 ECH) przy jednocześnie stałym poziomie wartości składowej polarnej (od  $1,9 \text{ mN m}^{-1}$  dla 0,5 ECH do  $2,5 \text{ mN m}^{-1}$  dla 10,5 ECH). Jest to najprawdopodobniej spowodowane selektywnością procesu sieciowania (względem hydroksylowych grup funkcyjnych) oraz brakiem udziału (przy zapewnieniu odpowiednich warunków) w nim grup aminowych chitozanu, które pozostając w swojej niezwiązanej formie są odpowiedzialne za składową polarną SEP chitozanu.



**Rysunek 50.** Wartość SEP membran chitozanowych modyfikowanych epichlorohydryną (ECH), z uwzględnieniem części polarnej i dyspersyjnej.

W przypadku modyfikacji kwasem taninowym (KT) badanie kąta zwilżania i obliczenie SEP przeprowadzono tylko dla membran 0,5; 2,5; 4,5; 6,5 KT. Z pozostałych membran (o wysokich stężeniach kwasu taninowego) ze względu na silne pofałdowanie powierzchni oraz dużą kruchość niemożliwe było wycięcie reprezentacyjnych prób charakteryzujących się płaską powierzchnią wymaganą w przypadku techniki siedzącej kropli. Niemniej jednak wykonane testy (rysunek 51) wykazały, iż modyfikacja chitozanu kwasem taninowym jest jedną z najbardziej skutecznych pod względem obniżenia hydrofilowości powierzchni membran. Już w przypadku najmniejszej ilości dodatku kwasu taninowego (0,5 KT) osiągnięto najniższą wartość SEP na poziomie  $31,8 \text{ mN m}^{-1}$  co w przypadku innych modyfikacji możliwe było tylko przy zastosowaniu zdecydowanie większych stężeń substancji modyfikującej (np.  $31,7 \text{ mN m}^{-1}$  dla 10,5 GL;  $30,3 \text{ mN m}^{-1}$  dla 10,5 FA;  $31,8 \text{ mN m}^{-1}$  dla 4,5 ECH;  $31,0$  dla 8,5 DAF;  $31,5$  dla 10,5 Alg). Zastosowanie kwasu taninowego dzięki jego specyficznym oddziaływaniom wodorowym z łańcuchami

chitozanu powoduje, iż pomimo drastycznego obniżenia SEP membrany zachowywany jest relatywnie duży udział powierzchniowych oddziaływań polarnych ( $2,7 \text{ mN m}^{-1}$  dla 0,5 KT), które zanikają dopiero przy wyższych stężeniach modyfikatora ( $0,6 \text{ mN m}^{-1}$  dla 6,5 KT).



**Rysunek 51.** Wartość SEP membran chitozanowych modyfikowanych kwasem tanninowym (KT), z uwzględnieniem części polarnej i dyspersyjnej.

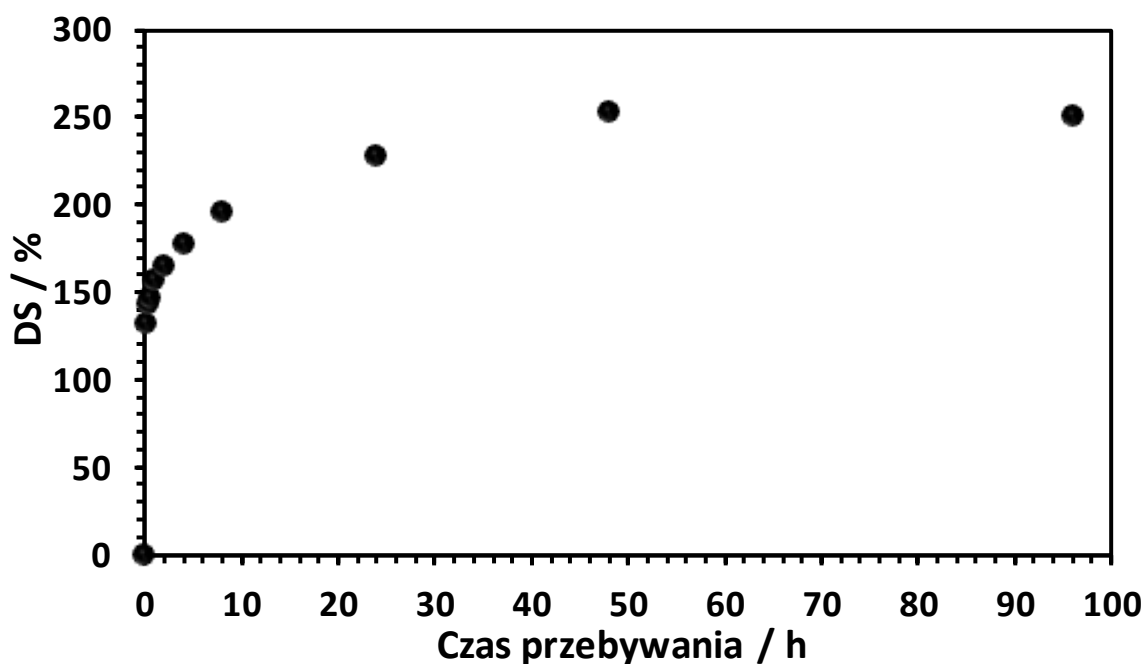
Całościowa analiza SEP modyfikowanych membran chitozanowych wykazuje, iż zarówno dzięki zmianie ilości dodatku jak i zastosowaniu odpowiedniego modyfikatora charakteryzującego się specyficznymi oddziaływaniami z łańcuchami polimerowymi chitozanu możliwe jest uzyskanie materiałów o zróżnicowanych właściwościach powierzchniowych. Zwiększenie ilościowego dodatku modyfikatora powoduje z reguły obniżenie SEP membrany i przesunięcie charakteru jej powierzchni w kierunku hydrofobowości. Modyfikowanie membran czynnikami reagującymi z grupami aminowymi chitozanu prowadzi do wyraźnego zmniejszenia udziału składowej polarnej w całkowitej wartości SEP, natomiast odwrotny efekt można uzyskać przez wprowadzenie w strukturę membrany substancji o charakterze polianionowym. Co ciekawe zastosowanie czynników modyfikujących tworzących wiązania kowalencyjne bądź wodorowe z grupami hydroksylowymi chitozanu pozwala na obniżenie wartości SEP membrany bez destrukcyjnego ingerowania w oddziaływania polarne na jej powierzchni.

Wszystko to wskazuje, iż przez dobór odpowiedniego czynnika modyfikującego jak i jego stężenia w membranie chitozanowej możliwe jest uzyskanie materiałów o specyficznym właściwościach powierzchniowych dopasowanych do wymagań stawianych w obszarach ich potencjalnego zastosowania.

### 5.1.3. Pęcznienie w 2M wodnym roztworze $\text{Li}_2\text{SO}_4$

Stopień pęcznienia poszczególnych membran w 2M wodnym roztworze  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  określono przy pomocy równania 8. Obliczone wartości DS zestawiono w tabeli A2 (suplement) oraz przedstawiono graficznie na rysunkach 52 – 59.

Rysunek 52 przedstawia zależność stopnia pęcznienia niemodyfikowanej membrany chitozanowej od czasu jej przebywania w elektrolicie. Przebieg krzywej wskazuje, iż proces pęcznienia zaraz po zanurzeniu membrany w 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  oraz przez pierwsze kilka godzin charakteryzuje się wysokim przyrostem DS i już po 10 min przebywania w roztworze masa fazy rozproszonej w badanym hydrożelu chitozanowym osiąga 132 % jego suchej masy aby po 8 h powiększyć się do 195 % [188,194]. Po pierwszych kilku godzinach dynamika procesu ulega pewnemu wyhamowaniu i po 96 h hydrożel chitozanowy osiąga stan równowagi osiągając DS równy 250 %.



**Rysunek 52.** Zależność DS od czasu przebywania niemodyfikowanej membrany chitozanowej (CS) w 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

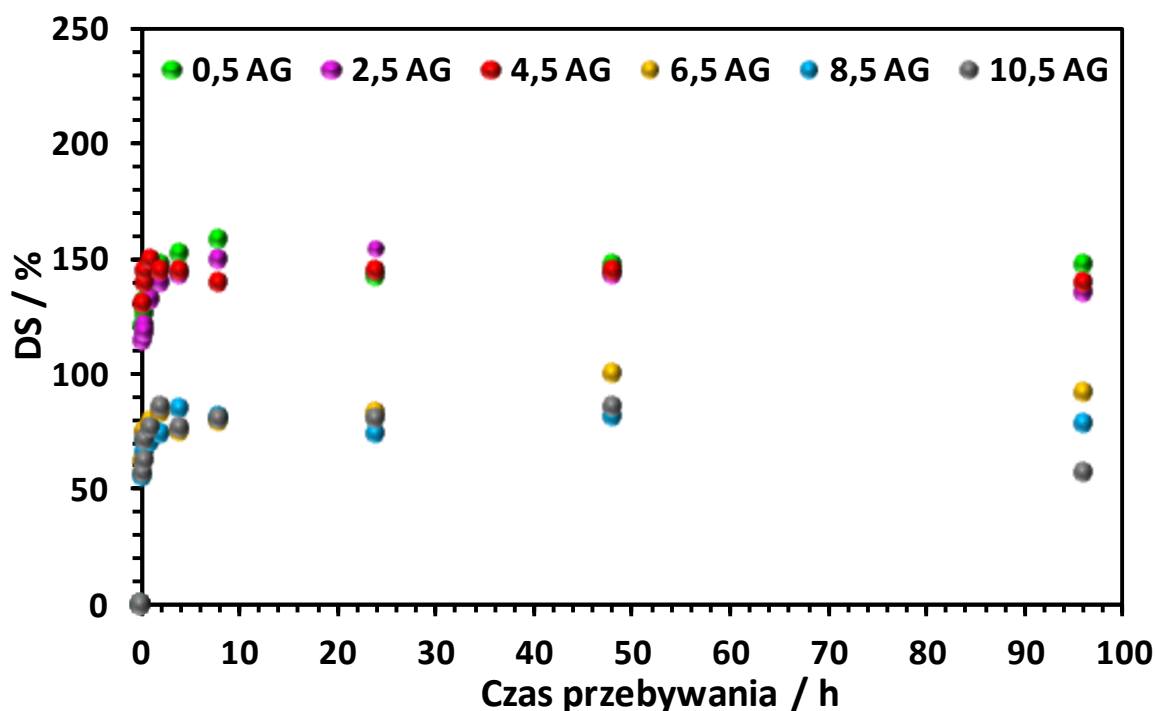
Taki przebieg procesu pęcznienia membrany chitozanowej jest standardowym zjawiskiem opisywanym w literaturze i charakterystycznym dla sytuacji, w której chitozan poddawany jest działaniu wody lub wodnych roztworów soli [188,204,283,293]. Dwu i półkrotny przyrost masy fazy rozproszonej hydrożelu w stosunku do masy suchej membrany chitozanowej wskazuje, że ze względu na nadmierną ilość cieczy wewnątrz polisacharydowej matrycy, niemodyfikowane membrany chitozanowe nie nadają się do praktycznych zastosowań w formie hydrożelu ze względu na możliwe osłabienie własności

mechanicznych matrycy polisacharydowej spowodowane zbyt dużym oddaleniem się od siebie łańcuchów polimerowych [38,135].

Jako równowagowy stopień pęcznienia (EDS z ang. *equilibrium degree of swelling*) dla wszystkich kolejnych membran przyjęto wartość DS wyznaczoną po 96 h przebywania badanej membrany w roztworze [188,193].

Jednym ze sposobów ograniczenia efektu pęcznienia chitozanu w roztworach wodnych jest jego modyfikacja, czy to przez sieciowanie kowalencyjne czy też inne formy oddziaływań (rozdział 2.3.2.). Aby ocenić skuteczność modyfikacji oraz ich wpływ na redukcję nadmiernej absorpcji elektrolitu przez matrycę chitozanową wykonano testy pęcznienia w 2M wodnym roztworze  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , wszystkich wytworzonych w toku badań membran.

Rysunek 53 przedstawia zależność DS od czasu przebywania wyznaczoną dla poszczególnych membran chitozanowych modyfikowanych aldehydem glutarowym (AG).



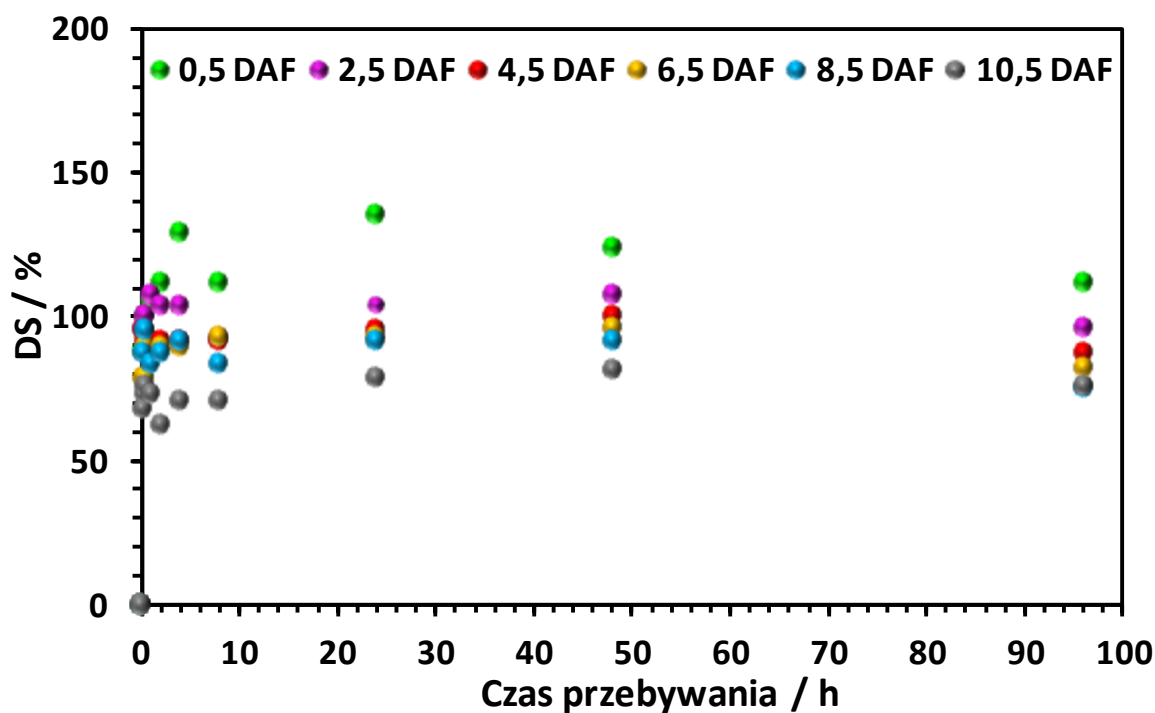
**Rysunek 53.** Zależność DS membran chitozanowych modyfikowanych aldehydem glutarowym (AG) od czasu przebywania w 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Wykorzystanie AG w celu ograniczenia pęcznienia chitozanu jest spotykaną w literaturze praktyką [151,192,283]. Ogólny przebieg zależności DS od czasu przebywania dla membran modyfikowanych AG jest podobny do krzywej zarejestrowanej dla membrany odniesienia (rysunek 52). Jedynym wyjątkiem jest tutaj początkowa część wykresu, która w przypadku membran AG może być podzielona na dwie części: (i) dynamicznego wzrostu DS zaraz po zanurzeniu membrany w roztworze oraz (ii) nagłego

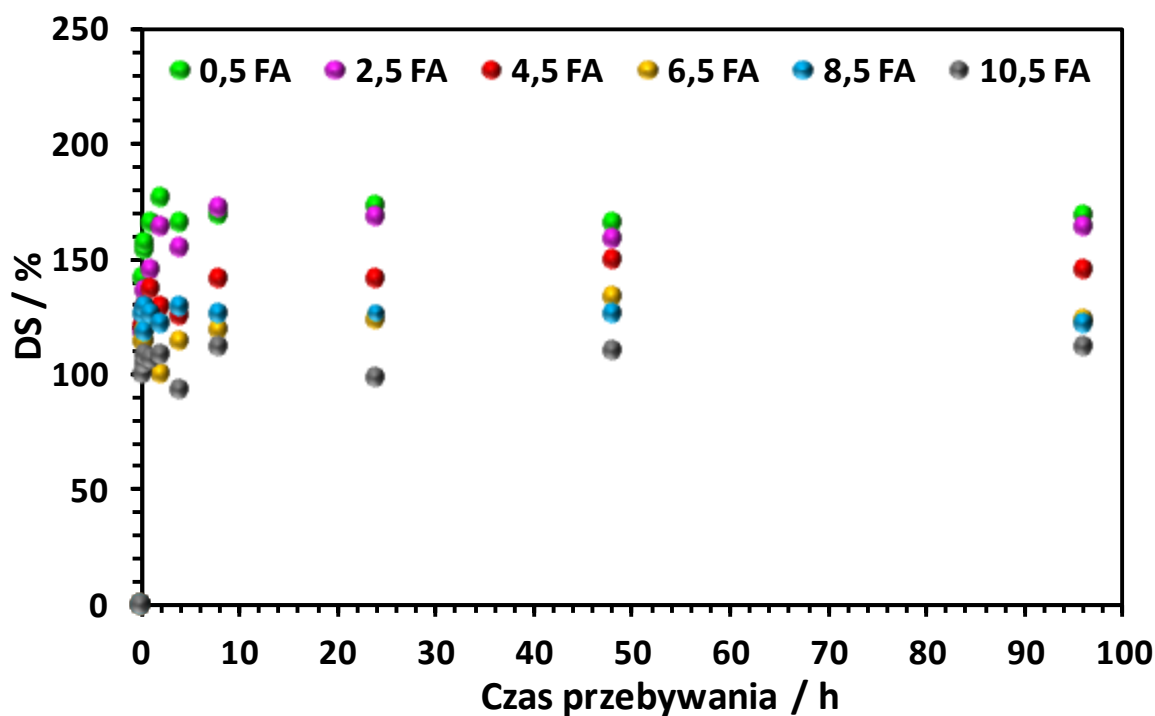
niewielkiego spadku wartości DS, po którym następuje powolna stabilizacja i osiągnięcie stanu równowagi pomiędzy hydrożelem a roztworem w którym jest zanurzony [151,193]. Zjawisko to dla większości prób polega na osiągnięciu maksimum DS we wzrostowej części krzywej (około 2 h), a następnie niewielkim spadku wartości tego parametru i powolnym ustaleniu się plateau wykresu, które w przypadku modyfikacji AG ma zazwyczaj początek po 8 h przebywania próbki w roztworze. Analiza wartości EDS wyznaczonych dla poszczególnych membran AG ujawnia, iż nawet niewielki dodatek aldehydu glutarowego powoduje znaczne zminimalizowanie efektu pęcznienia chitozanu (147 % dla 0,5 AG) w stosunku do membrany niemodyfikowanej [38,151,191]. Ponadto widoczna jest wyraźna zależność EDS od ilości aldehydu glutarowego w membranie chitozanowej, która wskazuje na redukcję efektu pęcznienia polisacharydu wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora, aż do minimalnej wartości EDS równej 57 % osiągniętej dla membrany 10,5 AG.

Podobny do wyznaczonych dla modyfikacji aldehydem glutarowym przebieg zależności DS od czasu przebywania w 2M wodnym roztworze  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  wykazują inne modyfikacje czynnikami sieciującymi zawierającymi grupy aldehydowe takie jak: dialdehyd ftalowy (DAF), formaldehyd (FA) czy glioksal (GL) (rysunki 54 – 56). W przypadku tych membran również można wyróżnić charakterystyczny podział wykresu na dwie części (dynamicznego wzrostu i plateau poprzedzonego niewielkim spadkiem wartości DS) niemniej jednak należy zwrócić uwagę, że granice pomiędzy poszczególnymi obszarami wykresów mogą się różnić w zależności od zastosowanego czynnika sieciującego czy nawet jego stężenia w membranie.

Rozpatrując skuteczność modyfikacji innymi czynnikami aldehydowymi (rysunki 54 – 56) można zauważyć, że podobnie do membran AG już niewielki dodatek modyfikatora powoduje znaczne zminimalizowanie efektu pęcznienia chitozanu (EDS równe 112 % dla 0,5 DAF; 169 % dla 0,5 FA; 145 % dla 0,5 GL) w stosunku do membrany niemodyfikowanej. Dodatkowo, również w tych przypadkach dobrze zarysowana jest zależność EDS od ilości modyfikatora w membranie chitozanowej, która polega na coraz mocniejszej redukcji efektu pęcznienia hydrożelu wraz ze wzrostem stężenia czynnika sieciującego. Minimalne wartości EDS wyznaczone dla poszczególnych modyfikacji czynnikami aldehydowymi wyniosły: 76 % dla 10,5 DAF, 111 % dla 10,5 FA i 5% dla 10,5 GL (tabela A2) [188].



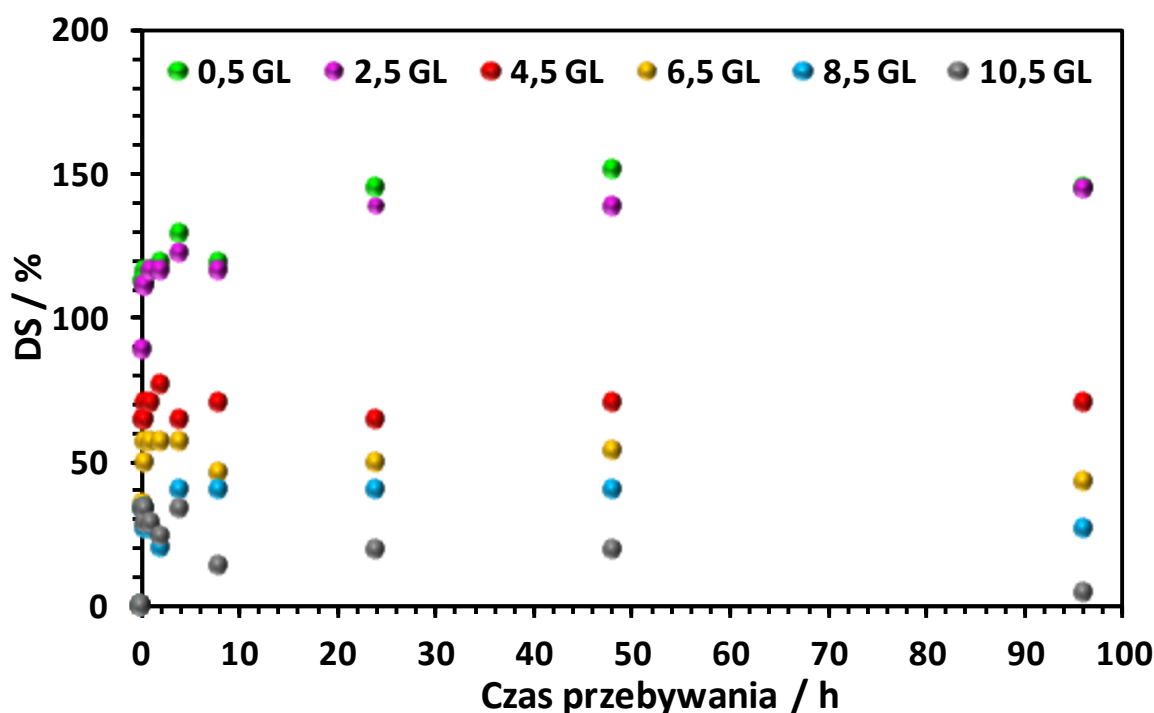
**Rysunek 54.** Zależność DS membran chitozanowych modyfikowanych dialdehydem ftalowym (DAF) od czasu przebywania w 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Rysunek 55.** Zależność DS membran chitozanowych modyfikowanych formaldehydem (FA) od czasu przebywania w 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

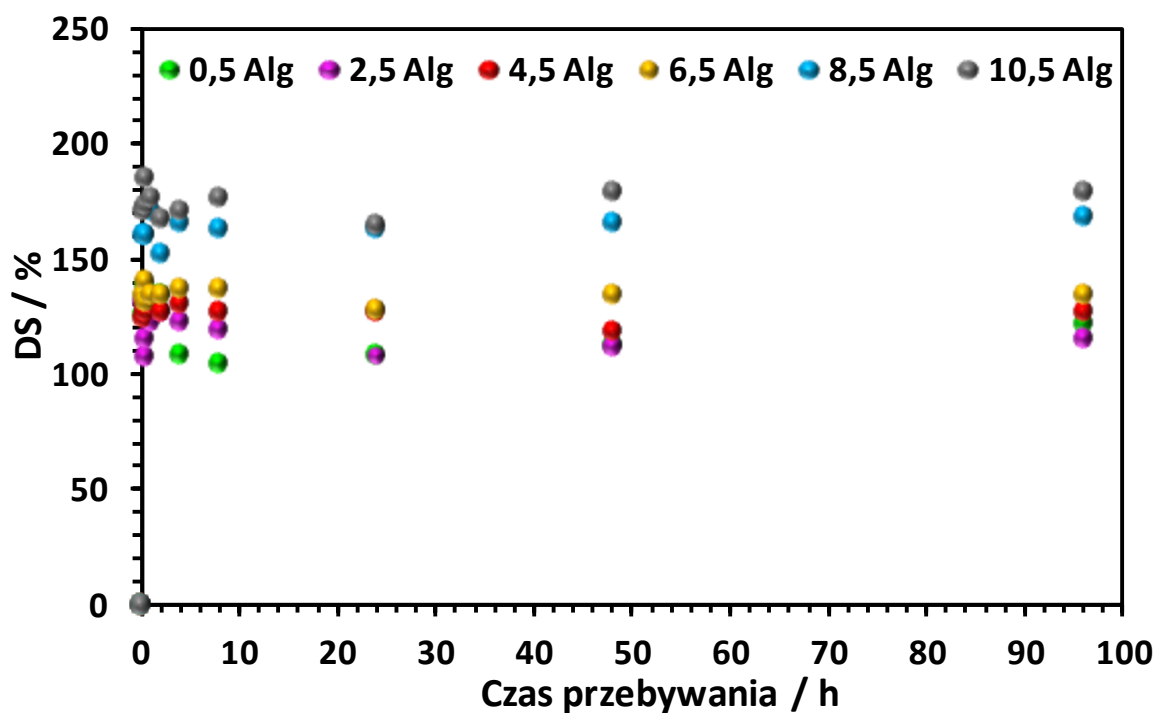
W przypadku fenomenalnego wyniku zarejestrowanego dla glioksalu (GL, rysunek 56) tak duży spadek EDS może być spowodowany potwierdzonym w wyniku badania kąta zwilżania i analizy SEP (rozdział 5.1.2.2.), prawie zupełnym zanikiem oddziaływań

polarnych na powierzchni membran o dużym stężeniu GL, a co za tym idzie ich dość wysoką hydrofobowością.

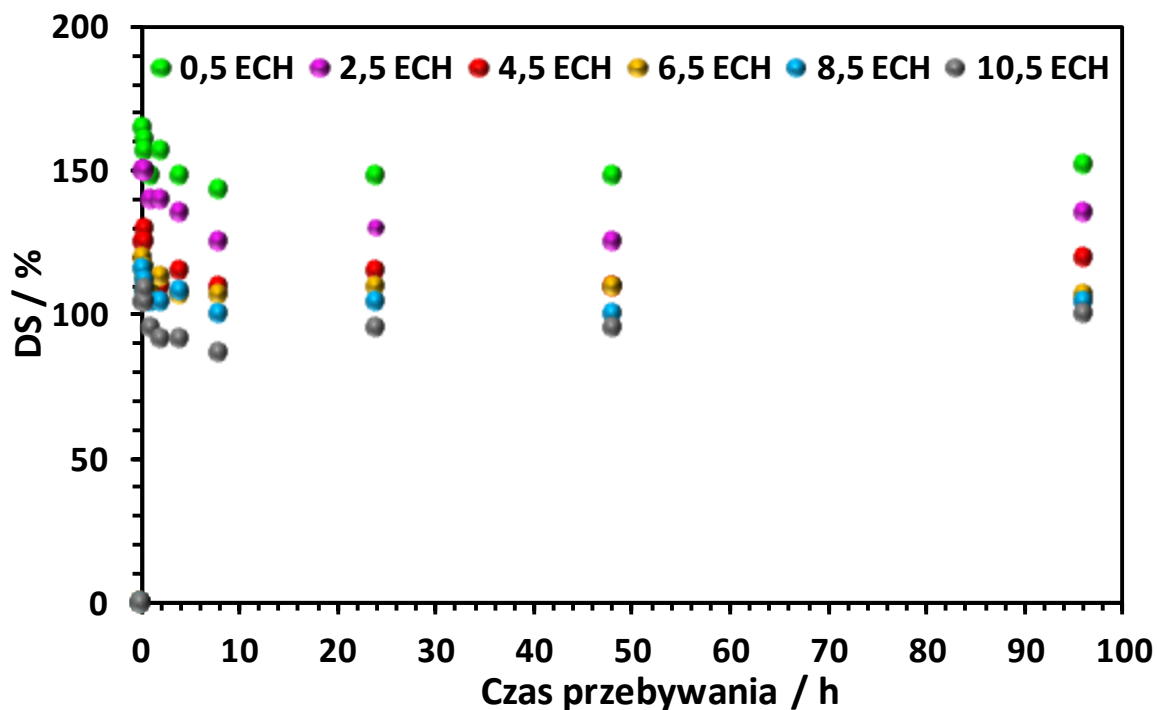


**Rysunek 56.** Zależność DS membran chitozanowych modyfikowanych glioksałem (GL) od czasu przebywania w 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Zależność DS od czasu przebywania wyznaczoną dla poszczególnych membran chitozanowych modyfikowanych alginianem sodu (Alg) przedstawiono na rysunku 57. Alginian sodu jest specyficznym modyfikatorem, który tworzy z łańcuchami polimerowymi chitozanu kompleks polielektrolitowy, nadający membranom alginianowym zupełnie odmienne właściwości niż ich modyfikowane aldehydami czy epichlorohydryną odpowiedniki [194,199]. Wprowadzenie w strukturę chitozanu łańcuchów alginianowych o charakterze polianionowym może prowadzić do zmniejszenia pęcznienia membrany, przez wytworzenie międzyłańcuchowych oddziaływań jonowych oraz fizyczne splątanie łańcuchów polimerów (rysunek 30). Jednocześnie łatwe do spolaryzowania grupy karboksylowe alginianu sodu powodują, iż wraz ze wzrostem zawartości tego modyfikatora w matrycy hydrożelu wzrasta udział oddziaływań polarnych na jego powierzchni (rysunek 49). W związku z tym nie powinno dziwić, iż w przypadku modyfikacji alginianem sodu zależność skuteczności modyfikacji wyrażonej w EDS jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości tego modyfikatora w matrycy chitozanowej [194,204]. I tak najniższą wartość EDS (najmniejsze pęcznienie) wyznaczono dla membrany 2,5 Alg (115 %), natomiast najwyższą dla membrany 10,5 Alg (179 %) [151].



**Rysunek 57.** Zależność DS membran chitozanowych modyfikowanych alginianem sodu (Alg) od czasu przebywania w 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

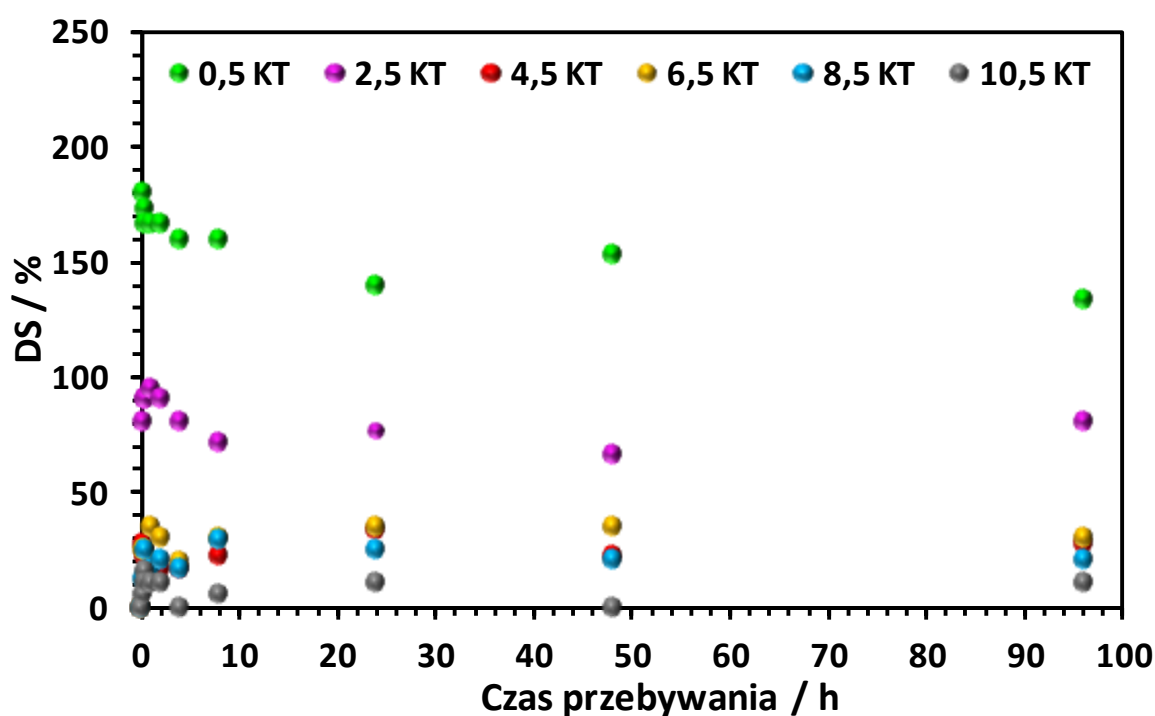


**Rysunek 58.** Zależność DS membran chitozanowych modyfikowanych epichlorohydryną (ECH) od czasu przebywania w 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Podobny do wyznaczonych dla modyfikacji aldehydami przebieg zależności DS od czasu przebywania w 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  wykazują modyfikacje epichlorohydryną (ECH, rysunek 58). Również w tym przypadku można wyróżnić charakterystyczny podział wykresu na



dwie części (dynamicznego wzrostu i plateau poprzedzonego niewielkim spadkiem wartości DS). Porównując skuteczność modyfikacji epichlorohydryną do innych zastosowanych w toku badań czynników można zauważyć, iż jest ona na podobnym poziomie co wydajność sieciowania niektórymi aldehydami, a EDS równe 152 % dla 0,5 ECH pasuje tą konkretną próbę pomiędzy odpowiadającym jej stężeniem membranami z FA i GL. Również pod względem zależności wartości EDS od ilości modyfikatora w membranie chitozanowej, modyfikacja epichlorohydryną utrzymuje schemat redukcji efektu pęcznienia hydrożelu wraz ze wzrostem stężenia czynnika modyfikującego [186,294]. Minimalną wartości EDS w przypadku tej modyfikacji osiągnięto dla próby 10,5 ECH i wyniosła ona 100 % (tabela A2).



**Rysunek 59.** Zależność DS membran chitozanowych modyfikowanych kwasem taninowym (KT) od czasu przebywania w 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ostatnim z zastosowanych modyfikatorów był kwas taninowy (KT), w przypadku którego specyficzne oddziaływania wodorowe z łańcuchami biopolimeru również wykazały dobrą skuteczność w ograniczeniu pęcznienia hydrożeli chitozanowych (rysunek 59) [188,190]. Przebieg zależności DS od czasu przebywania membran modyfikowanych KT w roztworze 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jest charakterystyczny dla usieciowanego chitozanu opisanego wcześniej, a wpływ stężenia KT w membranie na wartość EDS ukazuje, że tak jak w przypadku większości innych modyfikatorów EDS spada wraz ze wzrostem ilość KT w próbce. Co do skuteczności redukcji pęcznienia uwzględniając tylko membrany z najmniejszym dodatkiem modyfikatora, KT charakteryzuje się jednym z najlepszych

wyników z EDS dla 0,5 KT równym 133 %, zaraz po membranie 0,5 DAF (112 %). Natomiast minimalną wartości EDS w przypadku modyfikacji kwasem taninowym osiągnięto dla membrany 10,5 KT i wyniosła ona 11 % (drugie miejsce po 10,5 GL). Silny spadek EDS w odniesieniu do niemodyfikowanej membrany chitozanowej w całym przekroju stężeń kwasu taninowego w próbach pokazuje, że również strategia modyfikacji czynnikiem wytwarzającym z łańcuchami polimerowymi chitozanu jedynie relatywnie słabe oddziaływania wodorowe, może przynieść zadowalające efekty na poziomie sieciowania dialdehydami [198].

Całościowa analiza DS modyfikowanych membran chitozanowych w 2M wodnym roztworze  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ukazuje, iż rodzaj oddziaływań jakie tworzy cząsteczka modyfikatora z łańcuchami polimerowymi chitozanu ma duże przełożenie na skuteczność ograniczenia procesu pęcznienia. Jednocześnie w obrębie podobnie działających modyfikatorów (np. dialdehydy) mogą pojawiać się znaczne różnice w osiągniętych wartościach EDS prawdopodobnie spowodowane wielkością ich cząstek, która może mieć wpływ na strukturę przestrzenną połączeń pomiędzy poszczególnymi łańcuchami polimerowymi chitozanu. Należy jednak zaznaczyć, iż ilość węgla w łańcuchu modyfikatora o charakterze aldehydowym nie ma bezpośredniego przełożenia na ograniczenie procesu pęcznienia chitozanu i nie można wskazać prostej zależności wartości EDS od długości łańcucha czynnika sieciującego.

Niemniej ważnym elementem wpływającym na ograniczenie pęcznienia membran chitozanowych jest ich swobodna energia powierzchniowa, a szczególnie wpływ jej składowej polarnej na ten proces. Wyraźnie widoczna zależność pomiędzy zmianą polarnej części SEP a pęcznieniem jest szczególnie dobrze zarysowana w przypadku modyfikacji glioksalem (GL) oraz alginianem sodu (Alg), gdzie w przypadku tego drugiego dochodzi nawet do sytuacji odwrócenia zależności pomiędzy EDS a stężeniem modyfikatora i wzrostu tegoż parametru wraz z zawartością Alg w membranie.

Wyznaczone wartości EDS dla skrajnych stężeń modyfikatorów (96 h dla membran 0,5 i 10,5; tabela A2) wskazują, że dla poszczególnych związków występują różnice w dynamice procesu pęcznienia w zależności od ich zawartości w membranie. Dlatego nie można jednoznacznie wskazać najbardziej lub najmniej ograniczającego procesu pęcznienia modyfikatora chitozanu, a jedynie porównać ich skuteczność przy takim samym stężeniu. Rozpatrując w ten sposób próby o najniższych stężeniach można wskazać modyfikację dialdehydem ftalowym jako najskuteczniejszą (EDS dla 0,5 DAF równe 112 %). Natomiast w przypadku membran o najwyższym zastosowanym stężeniu modyfikatora to modyfikacje glioksalem oraz kwasem taninowym okazują się

najwydajniejsze w ograniczeniu pęcznienia chitozanu w 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (EDS równe 5 % i 11 % odpowiednio dla 10,5 GL i 10,5 KT).

#### 5.1.4. Przewodnictwo właściwe membran w stanie hydrożelu

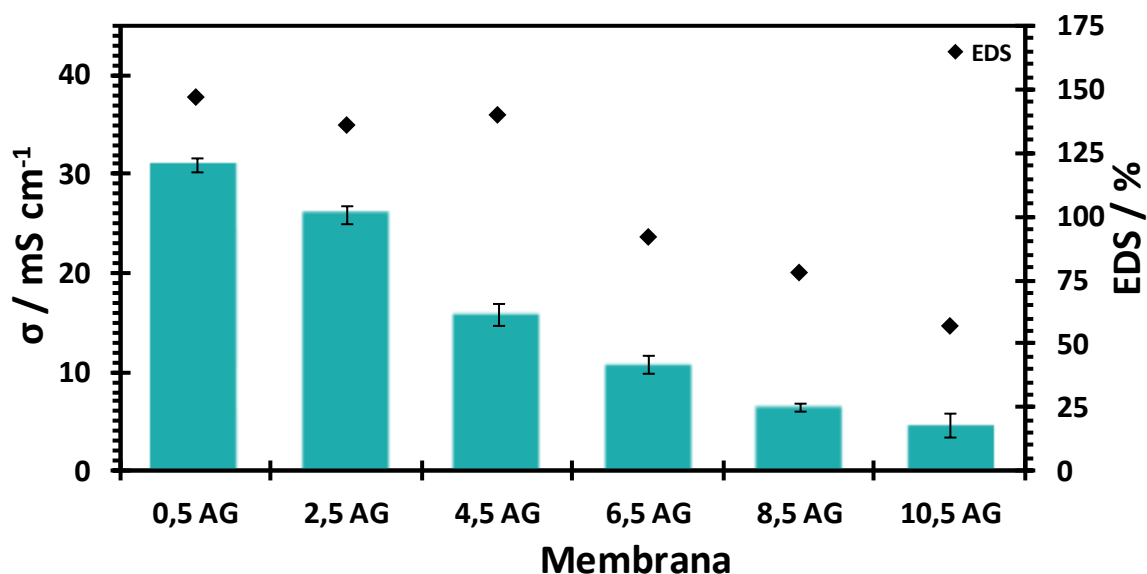
Przewodność elektrolityczna ( $\sigma$ ) danego hydrożelu w dużej mierze jest determinowana przez przewodnictwo właściwe fazy rozproszonej, którą w niniejszej pracy stanowił 2M wodny roztwór Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Przewodnictwo właściwe roztworów tej soli osiąga swoje maksimum przy stężeniu 2 mol dm<sup>-3</sup> i w temperaturze 25 °C określono je na poziomie 85,2 mS cm<sup>-1</sup> [59,204].

Technika wykorzystania pomiarów EIS zastosowana do określenia przewodności elektrolitycznej stałych i pseudostałych elektrolitów polimerowych jest wieloetapowym procesem, w którym najpierw dzięki analizie widm impedancyjnych i dopasowaniu obwodu zastępczego wyznacza się opór objętościowy badanej próby, a następnie dzięki znajomości grubości badanej membrany przelicza się go na przewodnictwo właściwe (zgodnie z równaniem 9). Wykorzystane w toku badań naczynko pomiarowe oraz zastosowany w analizie obwód zastępczy ukazano na rysunku 38 A i B. W przypadku hydrożeli chitozanowych, które charakteryzują się wysokim stopniem pęcznienia oraz dość długim czasem ustalania równowagi pomiędzy fazą rozproszoną w matrycy a roztworem cieczy, należy zwrócić szczególną uwagę aby wszelkie pomiary EIS były przeprowadzane dopiero po osiągnięciu przez badaną próbę EDS (dla niniejszych badań po 96 h przebywania w elektrolicie).

Przewodnictwo właściwe niemodyfikowanego hydrożelu chitozanowego określono wedle powyższych zasad i wyniosło ono 39,1 mS cm<sup>-1</sup>, co odpowiada w przybliżeniu danym literaturowym (tabela 4) [38,204,266]. Duży spadek wartości tego parametru w odniesieniu do analogicznego elektrolitu ciekłego jest standardowym zjawiskiem i może być powiązany z ograniczeniem ruchliwości jonów elektrolitu wewnątrz matrycy polisacharydowej [38,59,295]. W celu późniejszego porównania wpływu przewodnictwa właściwego na charakterystykę elektrochemiczną EDLC, wykonano również badanie dla standardowego separatora z włókna szklanego Whatman GF/A, dla którego wartość tego parametru wyniosła 58,3 mS cm<sup>-1</sup> co także odpowiada w przybliżeniu danym literaturowym [59,204].

Wyznaczone wartości przewodnictwa właściwego dla zmodyfikowanych membran chitozanowych w stanie hydrożelu zebrano w tabeli A3, natomiast na rysunkach 60 – 66 przedstawiono graficznie zależność wartości  $\sigma$  od zawartości czynnika modyfikującego w danej membranie.

Rysunek 60 przedstawia wartość przewodnictwa właściwego oraz EDS wyznaczonego dla hydrożeli chitozanowych zmodyfikowanych aldehydem glutarowym (AG).

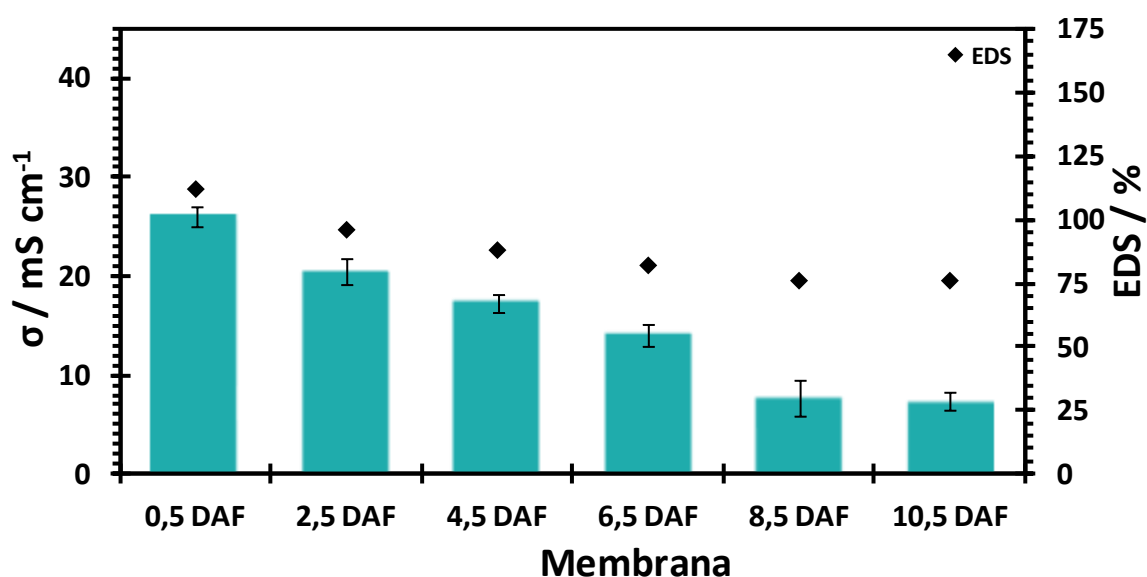


**Rysunek 60.** Wartość przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli chitozanowych modyfikowanych aldehydem glutarowym (AG).

Analiza powyższego zestawienia ujawnia, iż zastosowanie nawet niewielkiej ilości modyfikatora w postaci AG, powoduje znaczny spadek przewodnictwa właściwego w stosunku do wartości uzyskanej dla niemodyfikowanego hydrożelu chitozanowego ( $30,1 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 0,5 AG i  $39,1 \text{ mS cm}^{-1}$  dla CS). Efekt ten może być spowodowany ograniczeniem ilości fazy rozproszonej w objętości matrycy chitozanowej, co wiąże się z bardziej zwartą strukturą przestrzenną łańcuchów polisacharydu [38,283]. Zmniejszenie objętości przestrzeni międzyłańcuchowych oraz zamknięcie niektórych porów membrany prowadzi z kolei do utrudnienia jonowego transportu ładunku i spadku przewodnictwa właściwego materiału [264,266,270]. Potwierdzenie takiego mechanizmu można znaleźć wartościach przewodnictwa właściwego oraz EDS wyznaczonych dla pozostałych hydrożeli modyfikowanych AG, gdzie wyraźnie zarysowuje się zależność pomiędzy ilością czynnika sieciującego w matrycy polimerowej i jej podatnością na pęcznienie w 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (wartością EDS), a zdolnością danego hydrożelu do jonowego transportu ładunku. Zmniejszenie równowagowego stopnia pęcznienia spowodowane zwiększeniem gęstości usieciowania matrycy chitozanowej przez cząsteczki AG powoduje stopniowy spadek przewodnictwa właściwego wytworzonych hydrożeli aż do minimum równego  $4,6 \text{ mS cm}^{-1}$  osiągniętego dla próby 10,5 AG. Dodatkowym czynnikiem ograniczającym przewodnictwo właściwe hydrożeli chitozanowych zmodyfikowanych aldehydami, może

być zmniejszenie w wyniku reakcji sieciowania i tworzenia wiązania iminowego, dostępności grup aminowych, które w formie sprotonowanej ułatwiają anionowy transport ładunku elektrycznego [191,248,263].

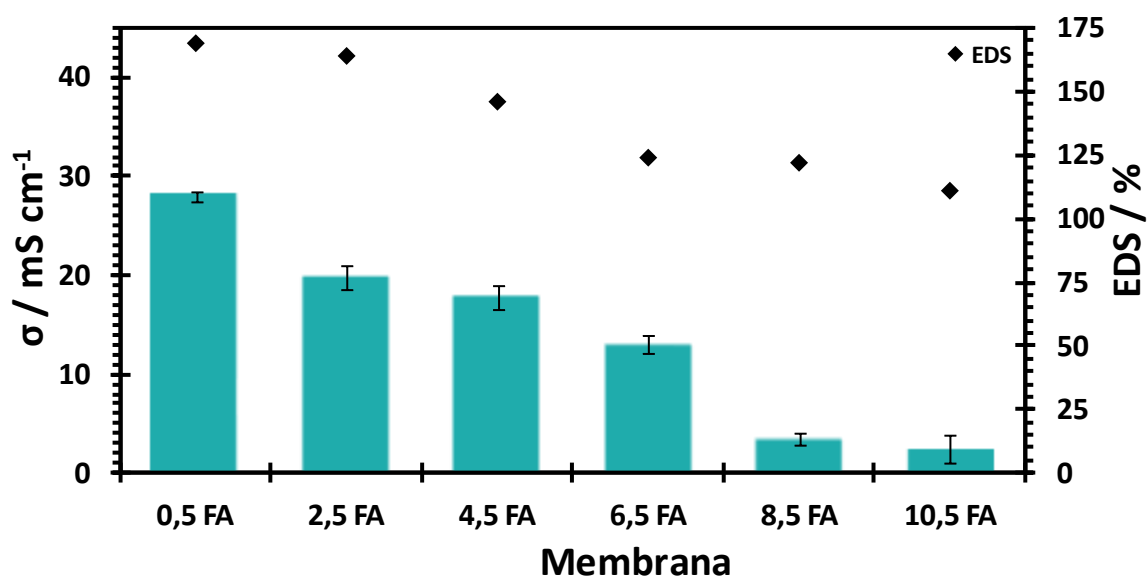
Podobne zależności jak w przypadku modyfikacji aldehydem glutarowym można zaobserwować w przypadku pozostałych czynników sieciujących o charakterze aldehydowym. Rysunki 61 – 63 przedstawiają wartość przewodnictwa właściwego dla odpowiednich modyfikacji chitozanu dialdehydem ftalowym (DAF), formaldehydem (FA) i gliksalem (GL). Również w tych przypadkach już niewielki dodatek modyfikatora powoduje znaczny spadek wartości przewodnictwa właściwego danego hydrożelu ( $\sigma$  równe  $26,1 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 0,5 DAF;  $28,0 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 0,5 FA;  $25,7 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 0,5 GL) w stosunku do membrany niemodyfikowanej. Dodatkowo, również dla tych modyfikacji dobrze zarysowana jest zależność przewodności elektrolitycznej od ilości modyfikatora w membranie chitozanowej, która polega na coraz większym spadku wartości przewodnictwa hydrożelu wraz ze wzrostem stężenia czynnika sieciującego. Minimalne wartości  $\sigma$  wyznaczone dla poszczególnych modyfikacji czynnikami aldehydowymi wyniosły:  $7,3 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 10,5 DAF,  $2,4 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 10,5 FA i  $0,1 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 10,5 GL (tabela A3).



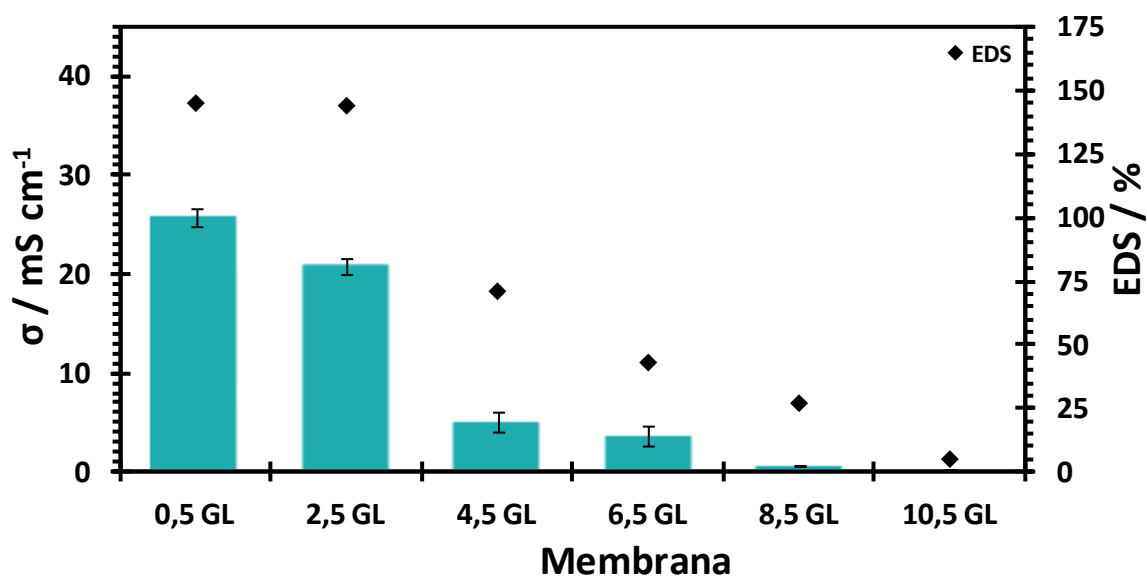
**Rysunek 61.** Wartość przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli chitozanowych modyfikowanych dialdehydem ftalowym (DAF).

Skrajny przypadek sieciowania chitozanu gliksalem w dużym stężeniu (10,5 GL; EDS równy 5%) pokazuje, że za przewodnictwo hydrożeli chitozanowych w największym stopniu odpowiada faza rozproszona, bez której wartość tego parametru może spaść o niemal 257 razy w stosunku do materiału z najmniejszym stopniem usieciowania

(0,5 GL; EDS równy 145 %). Oznacza to, że mimo konieczności modyfikacji chitozanu w celu ograniczenia efektu pęcznienia i zapobieżenia destrukcji hydrożelu, zbyt duży dodatek czynnika sieciującego tworzącego wiązania iminowe może prowadzić do niemal całkowitego zahamowania transportu jonów przez objętość matrycy polisacharydowej. W przypadku zastosowań elektrochemicznych (jako pseudostały elektrolit polimerowy) takie zjawisko jest wysoce niepożądane i w wypadku zastosowania matrycy chitozanowej należy najpierw starannie dobrać czynnik modyfikujący oraz jego stężenie, tak aby uzyskać jak najwyższy stosunek EDS do przewodnictwa właściwego hydrożelu.

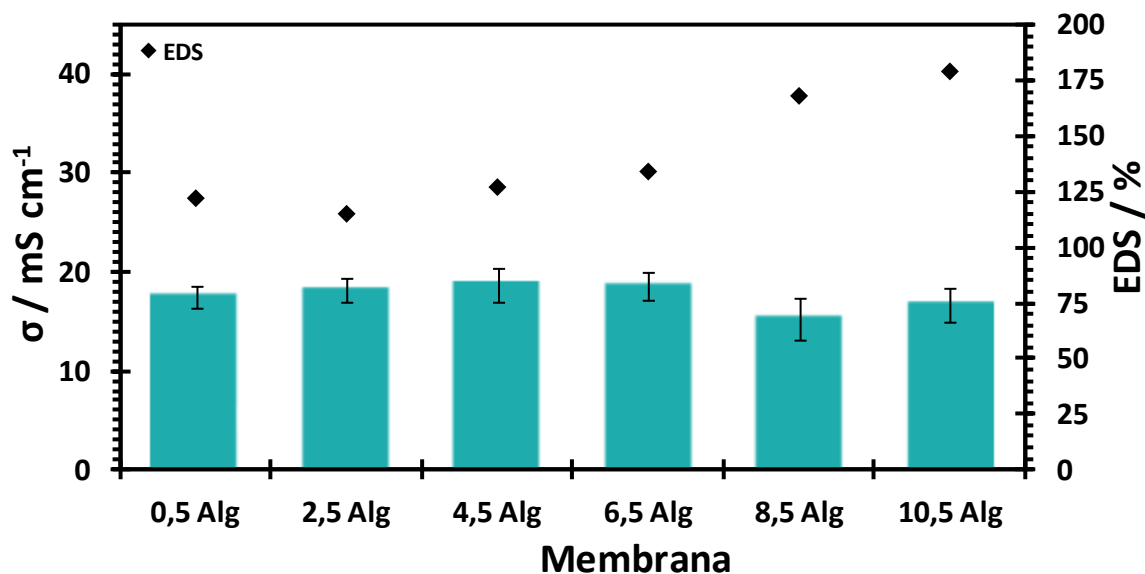


**Rysunek 62.** Wartość przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli chitozanowych modyfikowanych formaldehydem (FA).



**Rysunek 63.** Wartość przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli chitozanowych modyfikowanych glioksałem (GL).

Przewodnictwo właściwe poszczególnych hydrożeli bazujących na membranach chitozanowych modyfikowanych alginianem sodu (Alg) przedstawiono na rysunku 64.

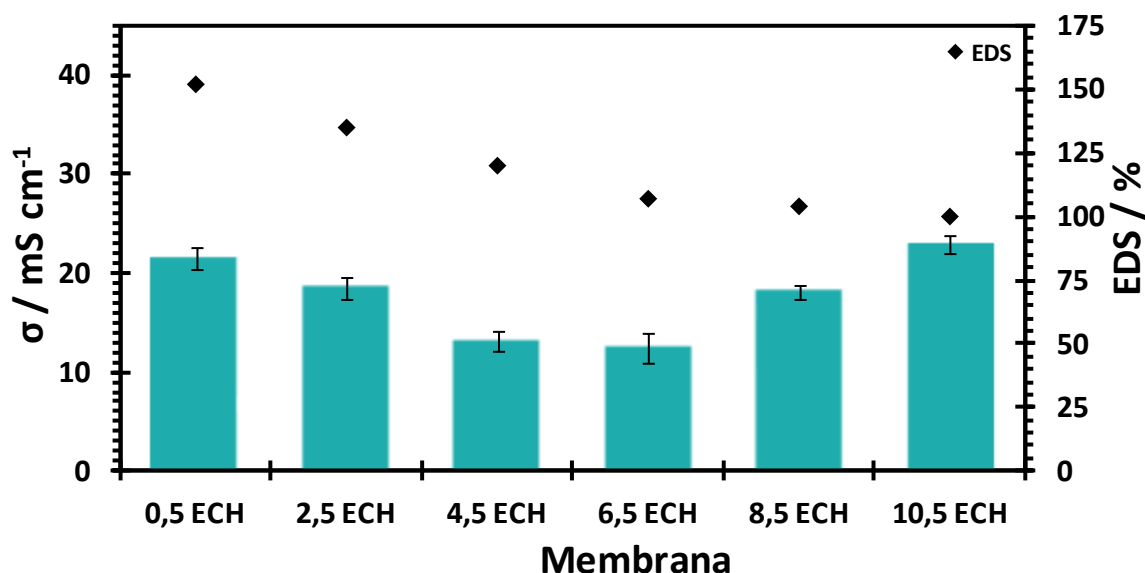


**Rysunek 64.** Wartość przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli chitozanowych modyfikowanych alginianem sodu (Alg).

Specyficzna interakcja grup funkcyjnych alginianu sodu z łańcuchami polimerowymi chitozanu, polegająca na wytworzeniu kompleksu polielektrolitowego skutkuje odmiennym niż w przypadku zastosowania aldehydowych czynników sieciujących, wpływem obecności modyfikatora w matrycy hydrożelu na jego przewodnictwo właściwe [204,268]. Okazuje się, iż już niewielka zawartość alginianu sodu w modyfikowanym hydrożelu prowadzi do dość dużego ograniczenia wartości przewodnictwa właściwego materiału, nie tylko w odniesieniu do niemodyfikowanego chitozanu, ale także do pozostałych modyfikacji. Przewodność elektrolityczna wyznaczona dla hydrożelu 0,5 Alg była równa 17,5 mS cm<sup>-1</sup> i okazała się najniższą w ujęciu grup membran z  $0,5 \times 10^{-5}$  mola dodatku modyfikującego (tabela A3). Wartość ta jest zastanawiająca szczególnie w kontekście dość dużego pęcznienia membrany 0,5 Alg (EDS równe 122 %), której EDS w 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jest wyższy niż modyfikacji 0,5 DAF ( $\sigma$  równe 26,1 mS cm<sup>-1</sup> przy EDS 112%) i zbliżony do 0,5 KT ( $\sigma$  równe 30,1 mS cm<sup>-1</sup> przy EDS 133%). W związku z tym przyczyny tego zjawiska należy się dopatrywać nie w zmniejszonej ilości fazy rozproszonej w matrycy polimerowej, ale w możliwym ograniczeniu przemieszczania jonów elektrolitu związanego ze splątaniem łańcuchów polisacharydowych wewnątrz kompleksu polielektrolitowego [266]. Dalsza analiza przewodnictwa właściwego w kontekście zwiększającej się zawartości alginianu sodu w matrycy hydrożelu pokazuje, że przeciwnie niż w przypadku modyfikatorów aldehydowych wartość tego parametru nie spada drastycznie wraz ze zwiększeniem

zawartości modyfikatora w membranie, a utrzymuje się na relatywnie stałym poziomie z maksimum wyznaczonym dla modyfikacji 4,5 Alg ( $18,7 \text{ mS cm}^{-1}$ ). Taka zależność może wynikać z synergicznego efektu nakładania się na siebie dwóch czynników, pierwszym jest potwierdzony w wyniku testu pęcznienia wzrost EDS (rozdział 5.1.3.) wraz ze wzrostem zawartości alginianu sodu w membranie co wyklucza obserwowany w przypadku modyfikacjami aldehydami niedobór fazy rozproszonej w matrycy chitozanowej. Drugim czynnikiem jest natomiast polianionowy charakter alginianu sodu, który powoduje, że wraz ze wzrostem zawartości tego modyfikatora w matrycy hydrożelu wzrasta udział oddziaływań polarnych, które usprawniają transport jonowych nośników ładunku [263,268].

Przewodnictwo właściwe poszczególnych hydrożeli bazujących na membranach chitozanowych modyfikowanych epichlorohydryną (ECH) przedstawiono na rysunku 65.



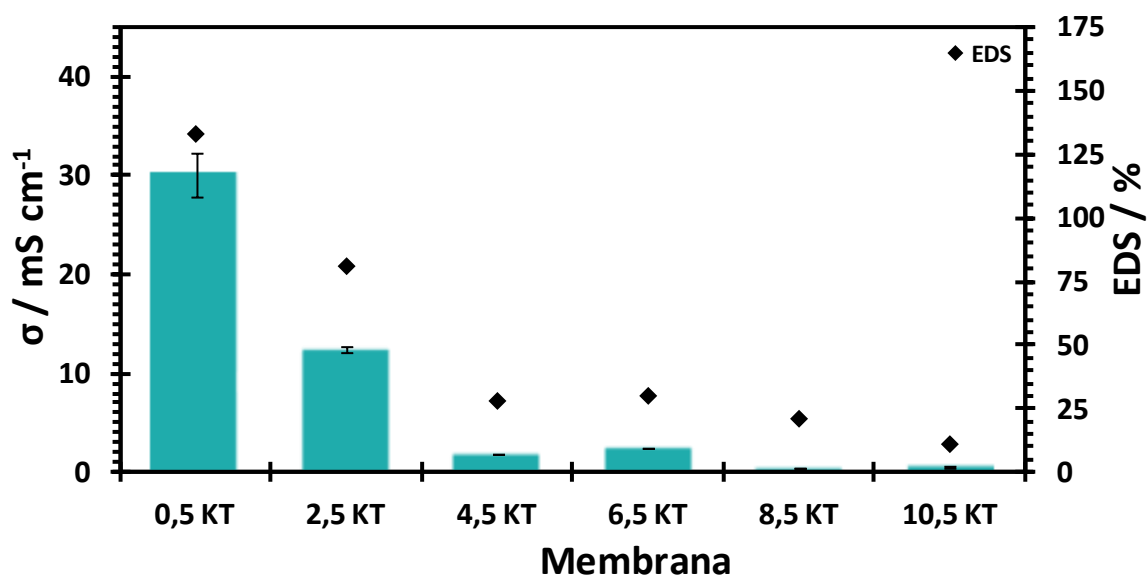
**Rysunek 65.** Wartość przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli chitozanowych modyfikowanych epichlorohydryną (ECH).

Wpływ reakcji sieciowania chitozanu niewielką ilością epichlorohydryny ( $0,5 \times 10^{-5}$  mola) na przewodnictwo właściwe hydrożelu okazuje być podobny do opisanego powyżej zjawiska zaobserwowanego dla alginianu sodu. Otóż w przypadku membrany 0,5 ECH relatywnie niewielki dodatek czynnika sieciującego powoduje dość duży spadek przewodnictwa właściwego ( $21,5 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 0,5 ECH) w odniesieniu do membrany niemodyfikowanej, przy jednoczesnym małym wpływie na EDS hydrożelu (152% dla 0,5 ECH). Porównując te wartości z analogiczną modyfikacją aldehydem glutarowym ( $31,0 \text{ mS cm}^{-1}$  i 147 % EDS dla 0,5 AG) okazuje się, że przy podobnej zawartości fazy rozproszonej w matrycy polimerowej przewodnictwo membrany ECH jest o  $10,5 \text{ mS cm}^{-1}$  mniejsze. Efekt ten zatem nie może być przypisany niedostatecznemu



wysyceniu matrycy chitozanowej przez fazę rozproszoną elektrolitu, natomiast możliwym wyjaśnieniem jest niekorzystny wpływ tworzenia wiązań eterowych pomiędzy łańcuchami polimerowymi chitozanu na transport jonów przez objętość hydrożelu. Zjawisko to narasta wraz z gęstością usieciowania chitozanu przez ECH aż do modyfikacji 6,5 ECH, gdzie następuje odwrócenie trendu spadkowego i wartości przewodnictwa właściwego zaczynają wzrastać aby osiągnąć maksymalną wartość dla modyfikacji 10,5 ECH ( $22,9 \text{ mS cm}^{-1}$ ).

Przewodnictwo właściwe poszczególnych hydrożeli bazujących na membranach chitozanowych modyfikowanych kwasem taninowym (KT) przedstawiono na rysunku 66.

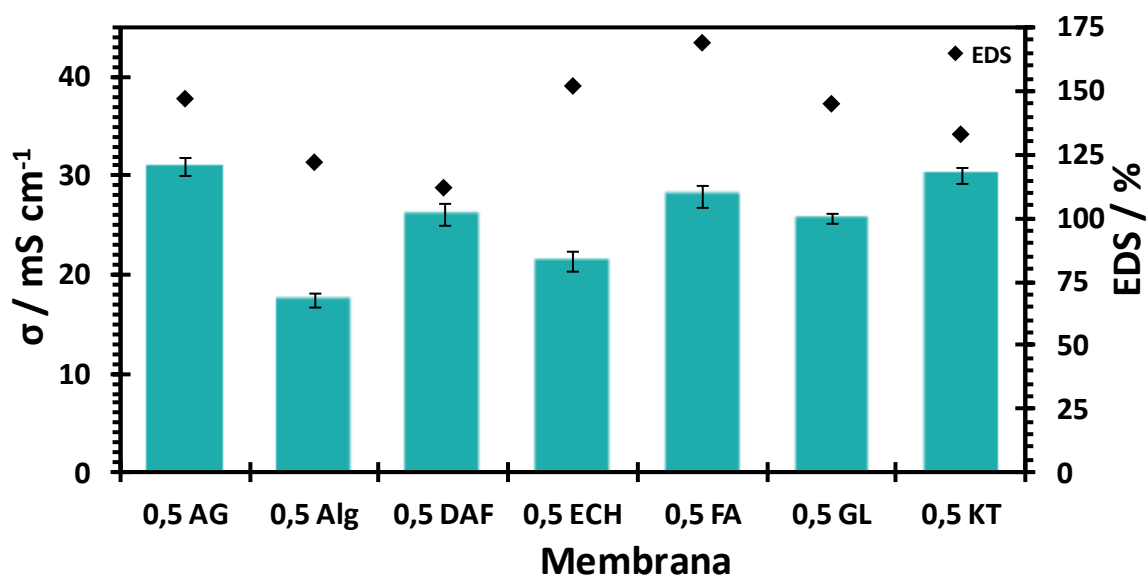


**Rysunek 66.** Wartość przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli chitozanowych modyfikowanych kwasem taninowym (KT).

Choć istota oddziaływań kwasu taninowego z łańcuchami polimerowymi chitozanu jest zgoła odmienna (rysunek 29) od tych możliwych do ustalenia w przypadku aldehydowych czynników sieciujących, to pod względem wpływu dodatku tego modyfikatora na takie parametry jak SEP, EDS czy przewodnictwo właściwe hydrożelu jest on zbliżony do kowalencyjnych czynników sieciujących. Niewielki dodatek kwasu taninowego do matrycy polimerowej hydrożelu powoduje spadek wartości  $\sigma$  w stosunku do niemodyfikowanego chitozanu do poziomu reprezentowanego przez analogiczną modyfikację aldehydem glutarowym ( $30,1 \text{ mS cm}^{-1}$  dla 0,5 KT). Następnie wraz ze wzrostem zawartości dodatku modyfikującego, następuje gwałtowny spadek wartości tegoż parametru aż do minimum wyznaczonego dla modyfikacji 10,5 KT ( $0,6 \text{ mS cm}^{-1}$ ). Podobnie drastyczny spadek można zaobserwować tylko dla hydrożeli na bazie membran modyfikowanych glioksałem, które podobnie jak membrany KT charakteryzują się bardzo dużym spadkiem EDS wraz ze stężeniem modyfikatora (rozdział 5.1.3.).

oraz wartości przewodnictwa właściwego poszczególnych modyfikacji aldehydami oraz kwasem taninowym, a także znając konkretne oddziaływania występujące pomiędzy danym modyfikatorem a łańcuchem polimerowym chitozanu, można zauważyć iż najprawdopodobniej efekt stopniowego zmniejszania się zdolności hydrożeli chitozanowych do przewodzenia ładunku elektrycznego jest spowodowany w największym stopniu ograniczeniem ilości fazy rozproszonej (elektrolitu ciekłego) w matrycy polimerowej [38,59,204,264,266,270]. W związku z tym tworzenie wiązań iminowych i zmniejszenie gęstości grup aminowych w matrycy chitozanowej w przypadku aldehydowych czynników sieciujących wydaje się mieć drugorzędny wpływ na wartości  $\sigma$  danego hydrożelu (przy zastosowanych stężeniach modyfikatorów), gdyż podobne właściwości zaobserwowano dla modyfikacji kwasem taninowym gdzie takie interakcje nie mają miejsca (rysunek 29).

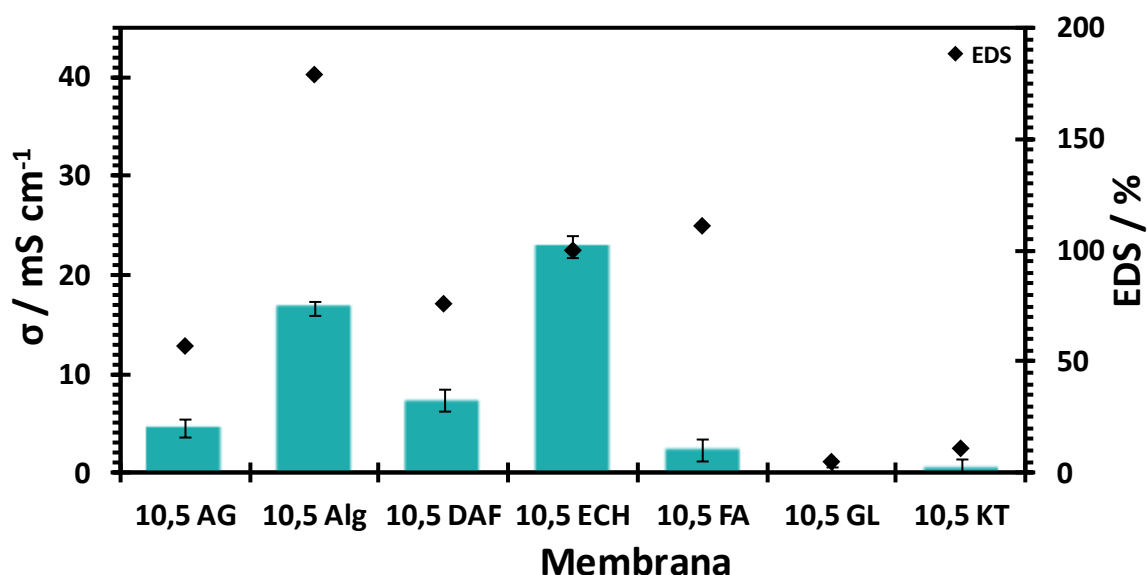
Całościowa analiza przewodności elektrolitycznej hydrożeli na bazie chitozanu i 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pokazuje, że modyfikacja matrycy polimerowej w celu zmniejszenia efektu pęcznienia ma negatywny wpływ na wartość tego parametru (rysunek 67).



**Rysunek 67.** Zestawienie przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli na bazie membran chitozanowych o najmniejszym stężeniu czynnika modyfikującego.

Co więcej zdolność danego hydrożelu do pęcznienia wyrażona w EDS ma duże przełożenie na przewodnictwo właściwe materiału i zbytne ograniczenie wnikania fazy ciekłej w głąb matrycy polimerowej skutkuje w skrajnym przypadku około 390-krotnym spadkiem wartości  $\sigma$  (10,5 GL) w odniesieniu do niemodyfikowanego chitozanu (tabela A3).

Rozpatrując wyznaczone wartości przewodnictwa właściwego dla skrajnych stężeń modyfikatorów (rysunki 67 i 68, tabela A3), w przypadku hydrożeli o najniższych stężeniach czynnika modyfikującego można wskazać modyfikacje aldehydem glutarowym oraz kwasem taninowym jako powodujące najmniejszy spadek wartości  $\sigma$  (31,0 mS cm<sup>-1</sup> dla 0,5 AG i 30,1 mS cm<sup>-1</sup> dla 0,5 KT). Natomiast w przypadku membran o najwyższym zastosowanym stężeniu modyfikatora to modyfikacje epichlorohydryną oraz alginanem sodu okazują się najkorzystniejsze pod względem zachowania wysokiego przewodnictwa hydrożelu ( $\sigma$  równe 22,9 mS cm<sup>-1</sup> dla 10,5 ECH i 16,7 mS cm<sup>-1</sup> dla 10,5 Alg). Niemniej jednak ze względu na tendencję do zwiększonego pęcznienia membran z dodatkiem Alg wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora, należy wskazać próbę 10,5 ECH jako tą o najwyższym stosunku przewodnictwa właściwego do skuteczności ograniczenia pęcznienia (EDS równe 100 %).



**Rysunek 68.** Zestawienie przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ) i równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) hydrożeli na bazie membran chitozanowych o najwyższym stężeniu czynnika modyfikującego.

## 5.2. Charakterystyka elektrolitów hydrożelowych na bazie chitozanu w kondensatorze EDLC (badania eliminacyjne)

W celu zbadania wpływu modyfikacji membran chitozanowych na ich właściwości elektrochemiczne, wytworzono z nich pseudostale elektrolity polimerowe i zastosowano jako komponent w EDLC. Poszczególne modyfikowane membrany zostały wykorzystane jako matryca hydrożelowego elektrolitu polimerowego, którego fazę rozproszoną stanowił 2M wodny roztwór Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Poszczególne EDLC z odpowiednimi wersjami elektrolitu polimerowego zostały zakodowane w ten sam sposób jak zastosowane do ich konstrukcji membrany. Gotowe komórki kondensatorowe poddane zostały wstępnej analizie

elektrochemicznej (EIS, CV, GCD – 1000 cykli), w celu wyłonienia z każdej zastosowanej modyfikacji chitozanu tą o największym potencjale aplikacyjnym. Próbę odniesienia stanowiła testowa komórka EDLC z hydrożelowym elektrolitem polimerowym na bazie niemodyfikowanej membrany chitozanowej, a także kondensator ze standardowym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A).

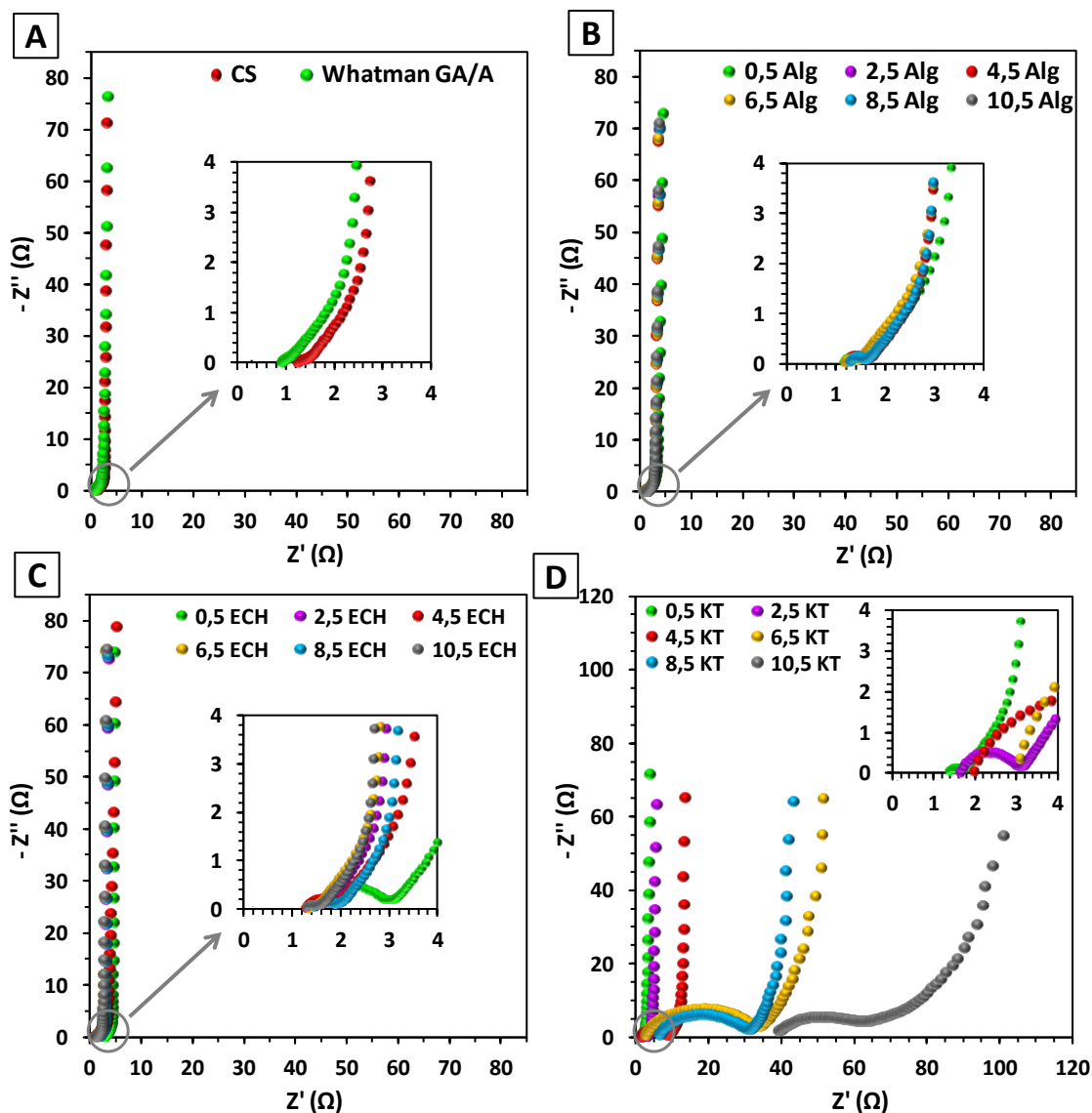
Poszczególne etapy charakterystyki wykonywano według następującej kolejności: (i) EIS, (ii) CV ( $5 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ), (iii) GCD (1000 cykli;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ), (iv) CV ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ).

### 5.2.1. Wstępna charakterystyka EIS

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna jest wszechstronną techniką, dzięki której można uzyskać wiele praktycznych danych na temat badanego układu [210,280,296]. Charakterystyka EIS wykonana w ramach badań eliminacyjnych była przeprowadzana w 10 min po złożeniu kondensatora i miała na celu dostarczenie dwóch istotnych informacji dotyczących badanych EDLC oraz materiałów wykorzystanych do ich konstrukcji.

Pierwszą rzeczą poddawaną analizie w celu potwierdzenia prawidłowej konstrukcji testowych EDLC oraz uzyskania urządzenia o charakterze pojemnościowym był przebieg wykresów Nyquista, który dla kondensatorów elektrochemicznych przybiera charakterystyczny kształt [210,297]. Mianowicie krzywą Nyquista modelowego EDLC można zazwyczaj podzielić na trzy obszary odpowiadające kolejno wysokim, średnim i niskim zakresom stosowanych częstotliwości. Pierwsza część widma w zakresie wysokich częstotliwości charakteryzuje się łukowatym kształtem będącym wynikiem dyfuzyjnych efektów pojemnościowych na granicy faz materiału elektrodowego i elektrolitu [297]. Drugim charakterystycznym obszarem (w zakresie średnich częstotliwości), jest prosta nachylona pod kątem około  $45^\circ$  obrazująca dyfuzję jonów elektrolitu w głąb węglowego materiału elektrodowego. Natomiast w zakresie niskich częstotliwości obserwuje się długą prostą równoległą do osi  $Z''$ , która odpowiada pojemności elektrycznej badanego kondensatora [296,297].

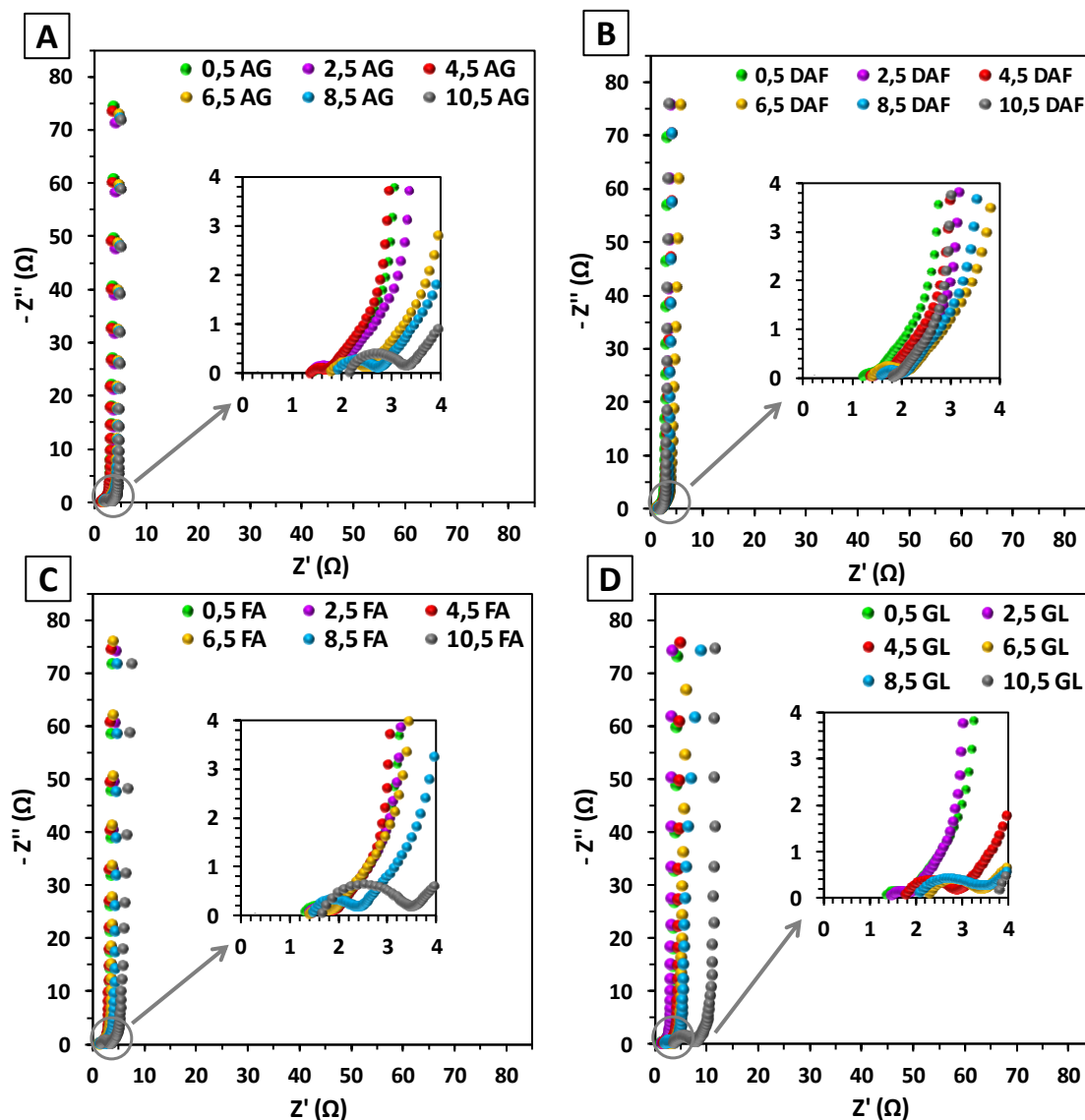
Opisany powyżej kształt widm EIS nazywany dalej „pojemnościowym” zaobserwowano w przypadku wszystkich wytworzonych w toku badań EDLC. Wykresy Nyquista EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie niemodyfikowanej i modyfikowanych membran chitozanowych, a także standardowym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A) stanowiącym próbę odniesienia zebrano na rysunkach 69A–D oraz 70A–D (tylko modyfikatory aldehydowe).



**Rysunek 69.** Widma impedancyjne zarejestrowane dla symetrycznych EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie niemodyfikowanej membrany chitozanowej (CS) i z separatorem Whatman GF/A (A) oraz membran modyfikowanych: alginanem sodu (B), epichlorohydryną (C) i kwasem taninowym (D).

Analizując kształt krzywych w kontekście zawartości modyfikatora w matrycy chitozanowej można zauważyć pewne różnice, szczególnie w przypadkach zastosowania czynnika modyfikującego, który silnie ogranicza pęcznienie membrany lub jej przewodnictwo właściwe (rozdział 5.1.4.). Przesunięcie widma EIS w stronę wyższych wartości impedancji następuje wraz ze wzrostem stężenia modyfikatora w matrycy chitozanowej i najlepiej widoczne jest dla modyfikatorów aldehydowych takich jak: AG, FA czy GL oraz modyfikacji kwasem taninowym (rysunki 70A,D,C oraz 69D). Zjawisko to można więc powiązać ze spadkiem przewodności elektrolitycznej hydrożelu wraz ze wzrostem zawartości czynnika modyfikującego (rysunki 60, 62, 63, 66). Co ciekawe wraz z przesunięciem widma w stronę wyższych wartości impedancji wzrasta powierzchnia

łukowatego obszaru w zakresie wysokich częstotliwości, co może świadczyć o wzroście oporów wewnętrznych w EDLC związanych z zaburzeniem procesu dyfuzji ładunku między materiałem elektrody a elektrolitem, spowodowanym zbyt małą ilością fazy rozproszonej w matrycy polimerowej hydrożelu [297].



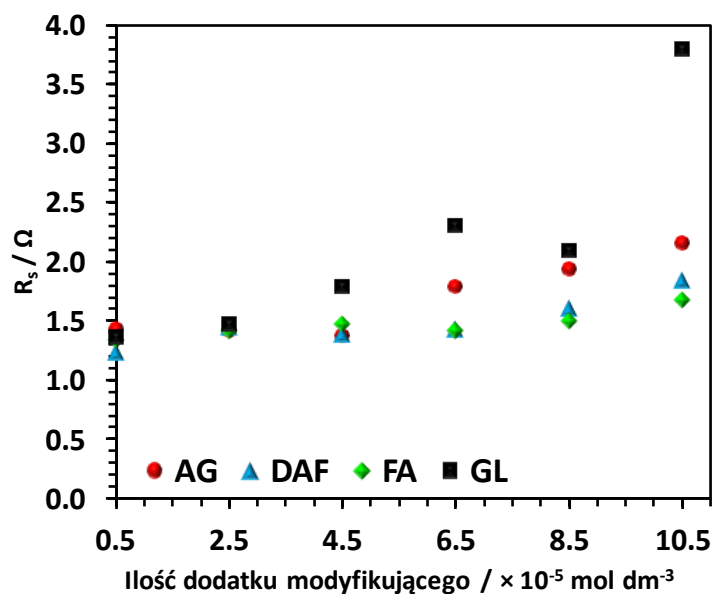
**Rysunek 70.** Widma impedancyjne zarejestrowane dla symetrycznych EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran chitozanowych modyfikowanych czynnikami aldehydowymi: aldehyd glutarowy (A) dialdehyd ftalowy (B), formaldehyd (C) i glioksal (D).

Pod względem powtarzalności wyróżnić można EDLC w których jako elektrolity polimerowe zastosowano hydrożele na bazie membran modyfikowanych alginanem sodu. Potwierdza to dodatkowo opisaną wcześniej zależność przesunięcia widma od przewodnictwa właściwego hydrożelu, które to w przypadku modyfikacji Alg ma relatywnie stałą wartość słabo zależną od stężenia modyfikatora w matrycy polimerowej (rysunek 64). Należy również zwrócić uwagę na dość duże przesunięcie wykresu Nyquista

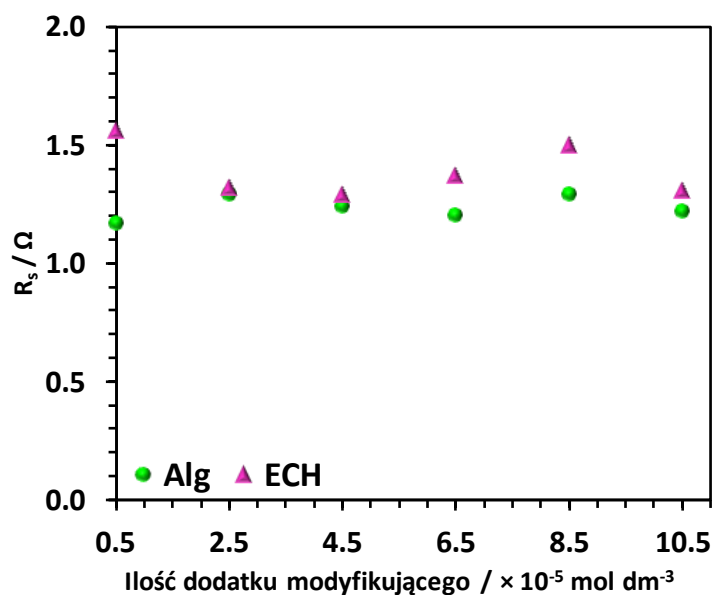
w stronę wyższych wartości impedancji zaobserwowane dla EDLC z membraną 0,5 ECH (rysunek 69C) wynikające najprawdopodobniej z błędów pomiarowych.

Jak się okazuje już sama analiza przebiegu widma EIS jest w stanie dostarczyć wielu istotnych informacji. Jednakże w celu dokładniejszego powiązania zmian stężenia modyfikatora w matrycy hydrożelowego elektrolitu polimerowego z parametrami charakterystycznymi EDLC postanowiono wyznaczyć z widm EIS wartość rezystancji zastępczej ( $R_s$ ) dla każdego badanego kondensatora. Parametr ten w kontekście badań stałych i pseudostałych elektrolitów hydrożelowych jest niezmiernie istotny gdyż przypadku EDLC jego wartość powiązana jest ściśle z oporem elektrolitu [266,296]. Wartości  $R_s$  wyznaczone dla poszczególnych EDLC zebrano w tabeli A4, natomiast zależność tego parametru od ilości dodatku modyfikującego w matrycy polimerowej przedstawiono na rysunkach 71 (czynniki aldehydowe), 72 (pozostałe modyfikatory z wyłączeniem KT) oraz 73 (KT). Wartość  $R_s$  dla EDLC odniesienia wynosiła odpowiednio 1,3  $\Omega$  dla kondensatora z niemodyfikowaną membraną chitozanową (CS) oraz 0,9  $\Omega$  dla kondensatora ze standardowym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A). Są to wartości standardowe, notowane w literaturze dla EDLC z elektrolitem wodnym [38,266,278,298].

W przypadku kondensatorów, w których wykorzystano hydrożele na bazie membran chitozanowych usieciowanych aldehydami doskonale widać wzrost wartości  $R_s$  wraz z ilością czynnika sieciującego w matrycy polimerowej. Są to wyniki korespondujące z opisanym wcześniej (rozdział 5.1.4) spadkiem przewodnictwa właściwego hydrożeli zależnym od stopnia usieciowania membrany chitozanowej i jej EDS w 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (rysunki 60 – 63). Wśród poszczególnych czynników aldehydowych (rysunek 71) najniższe wartości  $R_s$  zanotowano dla EDLC z hydrożelami na bazie membran chitozanowych o najmniejszej zawartości czynnika sieciującego: 1,4  $\Omega$  dla 0,5 AG; 1,2  $\Omega$  dla 0,5 DAF; 1,3  $\Omega$  dla 0,5 FA i 1,4  $\Omega$  dla 0,5 GL. Są to wartości korespondujące z  $R_s$  wyznaczonym dla EDLC odniesienia z niemodyfikowaną membraną chitozanową (1,3  $\Omega$ ), a różnice wynikają najprawdopodobniej z różnic grubości poszczególnych pseudostałych elektrolitów polimerowych. Najwyższe wartości  $R_s$  w przypadku tej grupy modyfikatorów odnotowano zaś dla EDLC z hydrożelami na bazie membran chitozanowych o najwyższej zawartości czynnika sieciującego: 2,2  $\Omega$  dla 10,5 AG; 1,8  $\Omega$  dla 10,5 DAF; 1,7  $\Omega$  dla FA i 3,8  $\Omega$  dla 10,5 GL. Wzrosty te w odniesieniu do EDLC z niemodyfikowaną membraną chitozanową nie są drastyczne i za wyjątkiem kondensatora z elektrolitem na bazie membrany 10,5 GL nie przekraczają 1 $\Omega$  (rysunek 71).



**Rysunek 71.** Zależność rezystancji zastępczej ( $R_s$ ) od ilości czynnika sieciującego w matrycy polimerowej elektrolitu hydrożelowego dla modyfikatorów o charakterze aldehydowym: aldehyd glutarowy (AG), dialdehyd ftalowy (DAF), formaldehyd (FA) i glioksal (GL).



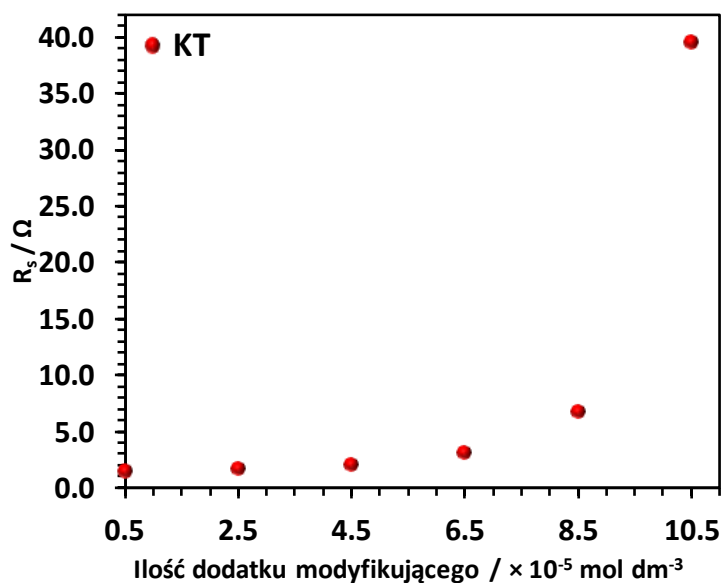
**Rysunek 72.** Zależność rezystancji zastępczej ( $R_s$ ) od ilości modyfikatora w matrycy polimerowej elektrolitu hydrożelowego dla alginanu sodu (Alg) oraz epichlorohydryny (ECH).

Brak jednoznacznie wzrostowego trendu wykazują zależności ( $R_s$ ) od ilości modyfikatora w matrycy polimerowej wyznaczone dla kondensatorów z elektrolitami na bazie membran modyfikowanych alginanem sodu i epichlorohydryną (rysunek 72). W tym przypadku wartości  $R_s$  odnotowane dla EDLC z hydrożelami na bazie membran



chitoznowych modyfikowanych alginianem sodu wahają się pomiędzy 1,2 a 1,3  $\Omega$ , natomiast w przypadku epichlorohydryny wahają się pomiędzy 1,3 a 1,6  $\Omega$ .

Zdecydowanie najjaskrawszym przykładem wzrostu oporów w EDLC w funkcji ilości zastosowanego dodatku modyfikującego są kondensatory z elektrolitami na bazie membran modyfikowanych kwasem taninowym (rysunek 73). Modyfikator ten znacznie ograniczając pęcznienie membrany chitozanowej ma ogromny wpływ na przewodnictwo właściwe wykonanych z niej hydrożeli. Nie powinien więc dziwić znaczny wzrost wartości  $R_s$  w przypadku EDLC gdzie jako elektrolit wykorzystano membrany chitozanowe z większą niż minimalna ilością dodatku KT. Najniższy  $R_s$  dla modyfikacji kwasem taninowym odnotowano dla EDLC 0,5 KT (1,4  $\Omega$ ), a najwyższy dla 10,5 KT (39,5  $\Omega$ ).



**Rysunek 73.** Zależność rezystancji zastępczej ( $R_s$ ) od ilości modyfikatora w matrycy polimerowej elektrolitu hydrożelowego dla kwasu taninowego (KT).

Wstępna charakterystyka EIS pokazuje, iż możliwe jest wykorzystanie modyfikowanych membran chitozanowych jako matrycy do formowania hydrożelowych elektrolitów polimerowych oraz zastosowanie ich z powodzeniem w testowych komórkach EDLC.  $R_s$  dla większości EDLC jest zbliżona do wartości uzyskanej dla kondensatorów odniesienia i mieści się w zakresie znanym z doniesień literaturowych [38,266,278,298].

Jednocześnie odnotowano silną zależność pomiędzy oporami wewnątrz urządzenia (oporem elektrolitu polimerowego), a ilością modyfikatora zastosowanego do ograniczenia pęcznienia membrany. Okazuje się, że w większości przypadków wyższe stężenie czynnika modyfikującego w matrycy polisacharydowej ma przełożenie na zwiększenie rezystancji zastępczej EDLC. Wyjątkiem są kondensatory z elektrolitami na bazie membran modyfikowanych alginianem sodu gdzie taka zależność nie występuje.

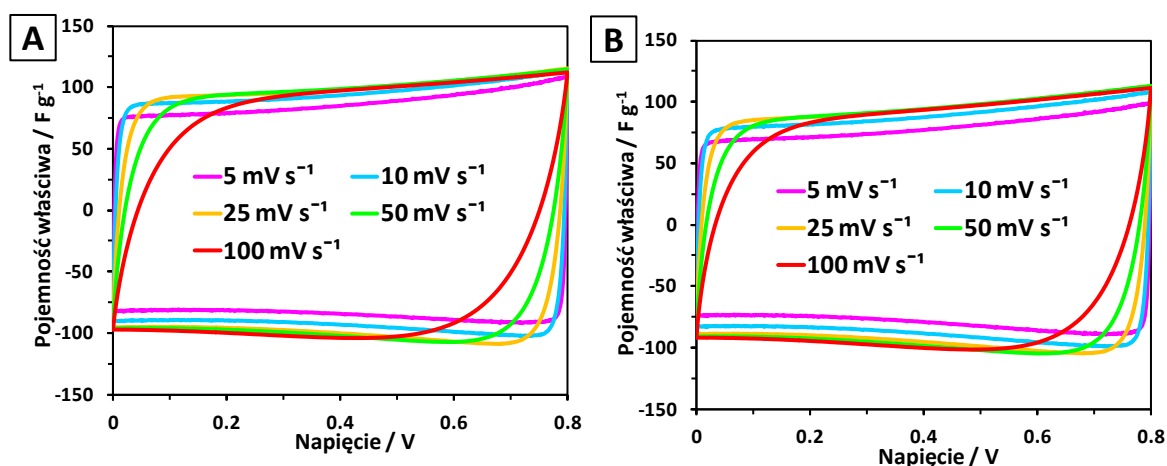
## 5.2.2. Wstępna charakterystyka CV

Woltamperometria cykliczna (CV) jest jedną z podstawowych technik charakterystyki elektrochemicznej, szeroko stosowaną głównie ze względu na swoją uniwersalność. W przypadku badań eliminacyjnych wykorzystano tą technikę do określenia odwracalności procesu ładowania/rozładowania, a także pojemności właściwej EDLC ( $C_{wt}$ ) w przeliczeniu na pojedynczą elektrodę urządzenia (równanie 10).

Poniższe woltamperogramy zarejestrowano w układzie dwuelektrodowym w zakresie potencjału 0 – 0,8 V oraz z różną szybkością polaryzacji wynoszącą odpowiednio: 5, 10, 25, 50 lub 100  $\text{mV s}^{-1}$ . Badania CV wykonano bezpośrednio po charakterystyce EIS oraz ponownie po teście GCD (1000 cykli; 0 – 0,8 V) [210].

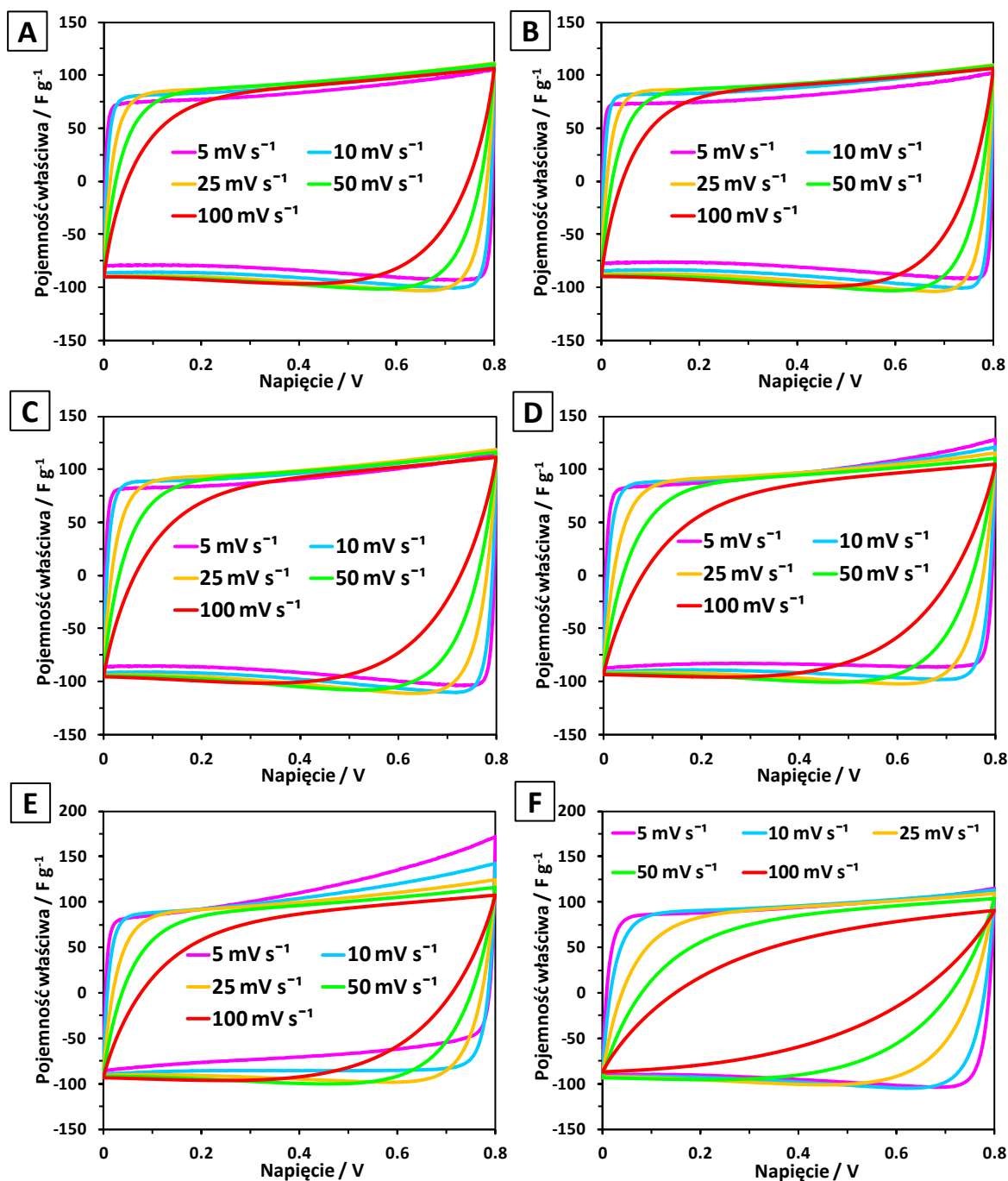
Krzywa woltamperometryczna modelowego symetrycznego EDLC w układzie dwuelektrodowym w przypadku prawidłowego funkcjonowania urządzenia przyjmuje kształt zbliżony do prostokąta, którego powierzchnia jest proporcjonalna do akumulacji ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit [210,216,227]. W związku z tym pojemność danego EDLC można precyzyjnie obliczyć całkując powierzchnię pod krzywą wyładowania i taką też metodę zastosowano w toku niniejszych badań [38,59].

Na rysunku 74 przedstawiono zestawienie woltamperogramów wykonanych bezpośrednio po charakterystyce EIS dla EDLC stanowiących próby odniesienia: CS (rysunek 74A) oraz Whatman GF/A (rysunek 74B).



**Rysunek 74.** Porównanie krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych przy zastosowaniu różnych szybkości polaryzacji (5 – 100  $\text{mV s}^{-1}$ ) dla EDLC z hydrożelem CS (A) oraz separatorem Whatman GF/A (B).

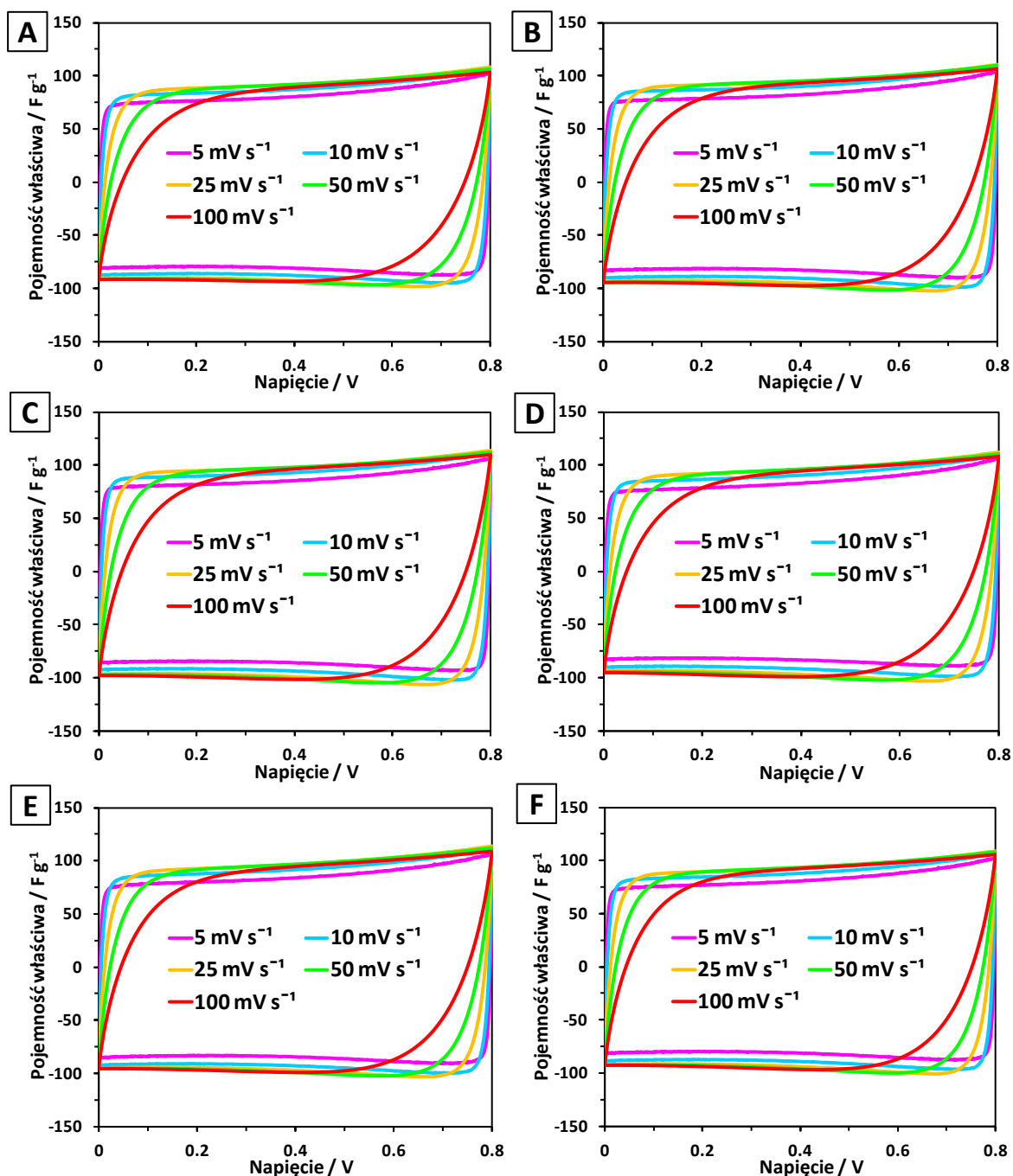
Krzywe woltamperometryczne dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie modyfikowanych membran chitozanowych zebrano na rysunkach 75 (modyfikacja GL), 76 (modyfikacja Alg) oraz A7 – A11 (aneks; pozostałe modyfikacje).



**Rysunek 75.** Porównanie krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych przy zastosowaniu różnych szybkości polaryzacji ( $5 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej glioksalem: 0,5 GL (A), 2,5 GL (B), 4,5 GL (C), 6,5 GL (D), 8,5 GL (E) i 10,5 GL (F).

Analizując przebieg otrzymanych woltamperogramów (rysunki 74 – 76 oraz A7 – A11) okazuje się, iż przy niskich wartościach szybkości zmiany potencjału ( $5$  i  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) wykazują one pojemnościowy prostokątny kształt odpowiadający w przybliżeniu modelowemu EDLC [66,210,213,216]. Świadczy to o braku elektrochemicznych reakcji elektrodowych (efektu pseudopojemnościowego) oraz dobrej odwracalności procesu ładowania i propagacji ładunku. Niemniej jednak wraz ze wzrostem szybkości polaryzacji można zaobserwować odstępstwa od prostokątnego przebiegu krzywej co jest

standardowym zjawiskiem dla EDLC i świadczy o pogorszeniu się dystrybucji ładunku [59,135,220,221].

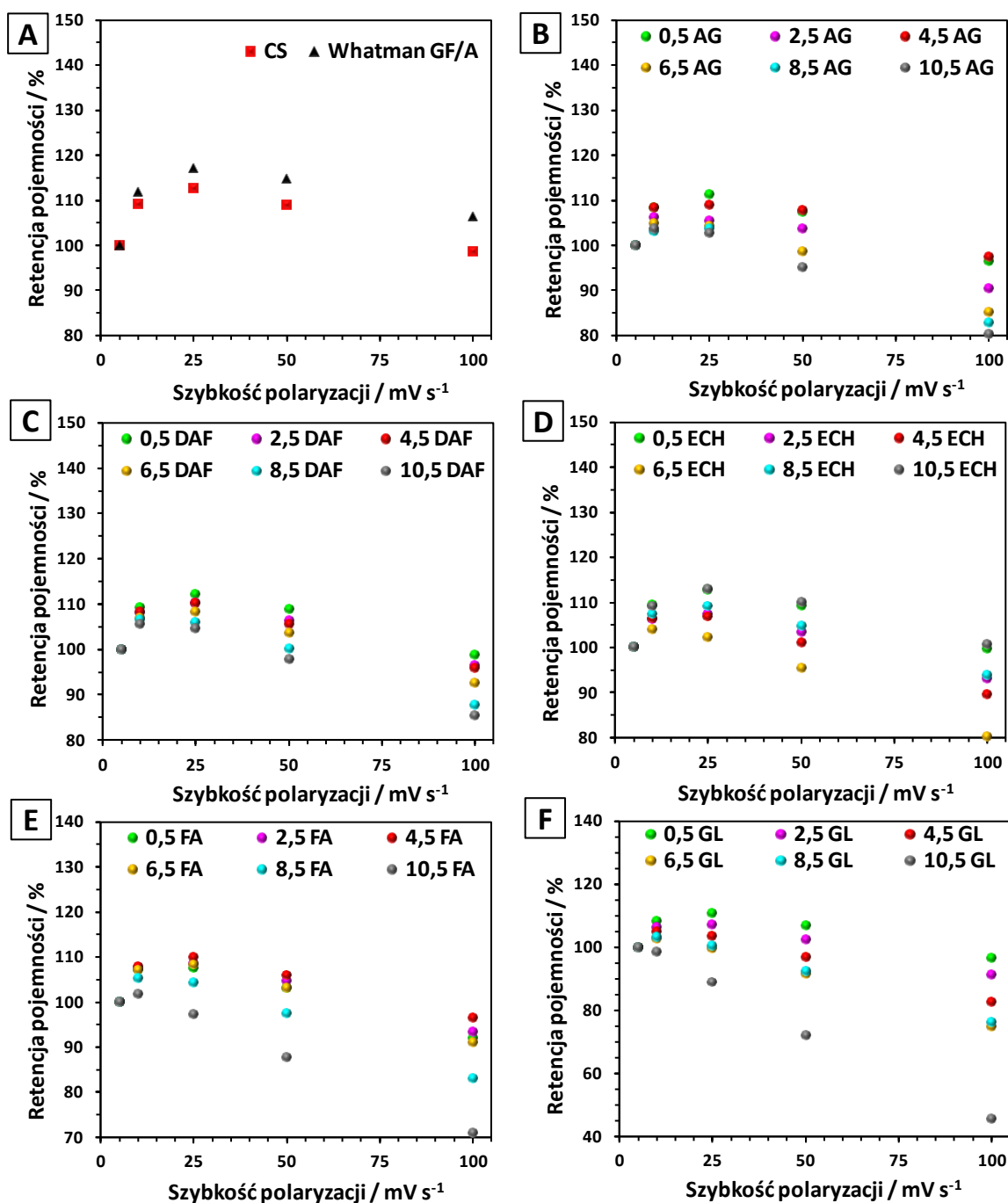


**Rysunek 76.** Porównanie krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych przy zastosowaniu różnych szybkości polaryzacji (5 – 100 mV s<sup>-1</sup>) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej alginianem sodu: 0,5 Alg (A), 2,5 Alg (B), 4,5 Alg (C), 6,5 Alg (D), 8,5 Alg (E) i 10,5 Alg (F).

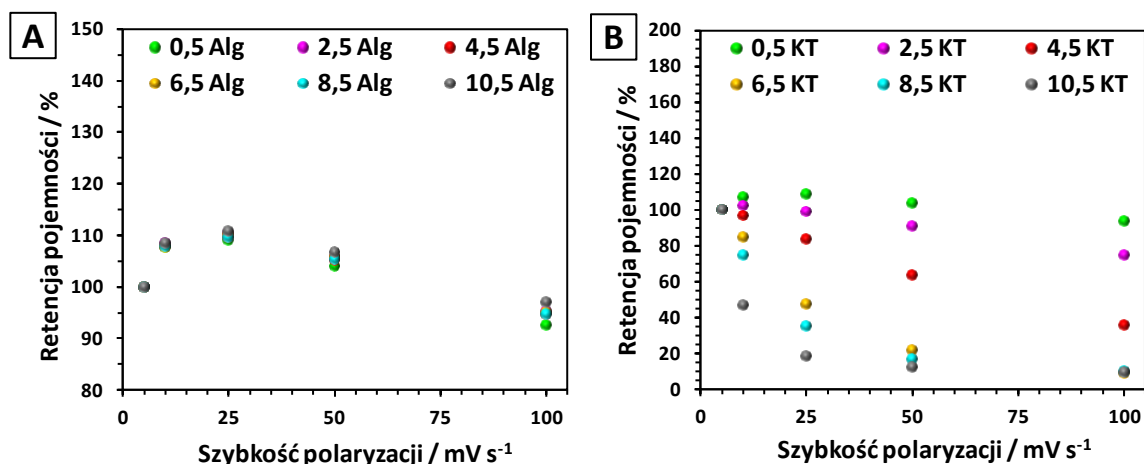
Warto zauważyć, iż w przypadku takich modyfikacji jak GL (rysunek 75) czy AG, DAF, FA i KT (rysunki A7, A8, A10, A11) wraz ze wzrostem ilości modyfikatora w matrycy chitozanowej nasila się deformacja kształtu krzywych woltamperometrycznych, a efekt ten jest szczególnie dobrze widoczny przy większych szybkościach polaryzacji. Zjawisko to

można powiązać ze spadkiem przewodnictwa właściwego hydrożeli (wynikającym z ograniczenia efektu pęcznienia) wraz ze zwiększającym się stężeniem modyfikatora w matrycy polisacharydowej, a jego natężenie jest największe dla modyfikacji GL oraz KT (rysunki 75 i A11) co odpowiada poczynionym wcześniej obserwacjom (rozdział 5.1.4) [66,266,295]. Co ciekawe nie dla wszystkich EDLC taka prawidłowość ma miejsce i kondensatory z elektrolitami hydrożelowymi na bazie membran modyfikowanych alginianem sodu czy epichlorohydryną charakteryzują się relatywnie stabilnym kształtem woltamperogramów niezależnie od ilości dodatku modyfikującego w membranie (rysunki 76 i A9). Jest to najprawdopodobniej wynikiem słabej zależności przewodnictwa właściwego tych hydrożeli od stężenia modyfikatora w matrycy chitozanowej (rysunek 64 i 65).

W celu potwierdzenia powyższych obserwacji dotyczących kształtu krzywych woltamperometrycznych oraz jego zależności od rodzaju/ilości czynnika modyfikującego w membranie chitozanowej i szybkości zmiany potencjału, całkując powierzchnię pod krzywą rozładowania obliczono pojemność właściwą dla danych EDLC (tabela A4). Następnie wyznaczono ich retencję pojemności w ujęciu zmiany szybkości polaryzacji i wykonano zestawienie graficzne danych (rysunki 77 i 78). Rysunek 77A przedstawia taką zależność dla EDLC z niemodyfikowanym hydrożelem chitozanowym oraz standardowym separatorem z włókna szklanego, traktowanych jako próby odniesienia. Analiza tych przypadków potwierdza opisaną na podstawie przebiegu woltamperogramów wyraźną zależność retencji pojemności od szybkości polaryzacji, której wzrost powoduje odstępstwa od pojemnościowego prostokątnego kształtu krzywej woltamperometrycznej. Ponadto zarówno dla EDLC odniesienia jak i dla większości innych EDLC (rysunki 77B – F i 78A), obserwowalny jest charakterystyczny przebieg zależności gdzie retencja pojemności właściwej rośnie do wartości maksymalnej (przy 10 – 25  $\text{mV s}^{-1}$ ), a następnie wyraźnie spada do wartości minimalnej przy 100  $\text{mV s}^{-1}$ . W związku z tym oraz na podstawie obserwacji kształtu krzywych woltamperometrycznych, przyjęto za optymalną szybkość zmiany potencjału w badaniach CV wartość 10  $\text{mV s}^{-1}$ .



**Rysunek 77.** Zależność retencji pojemności wyznaczonej z metody CV od szybkości polaryzacji dla EDLC z niemodyfikowanym hydrożelem CS i separatorem Whatman GF/A (A) oraz elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej: aldehydem glutarowym (B), dialdehydem fталowym (C), epichlorohydryną (D), formaldehydem (E) i glioksalem (F).

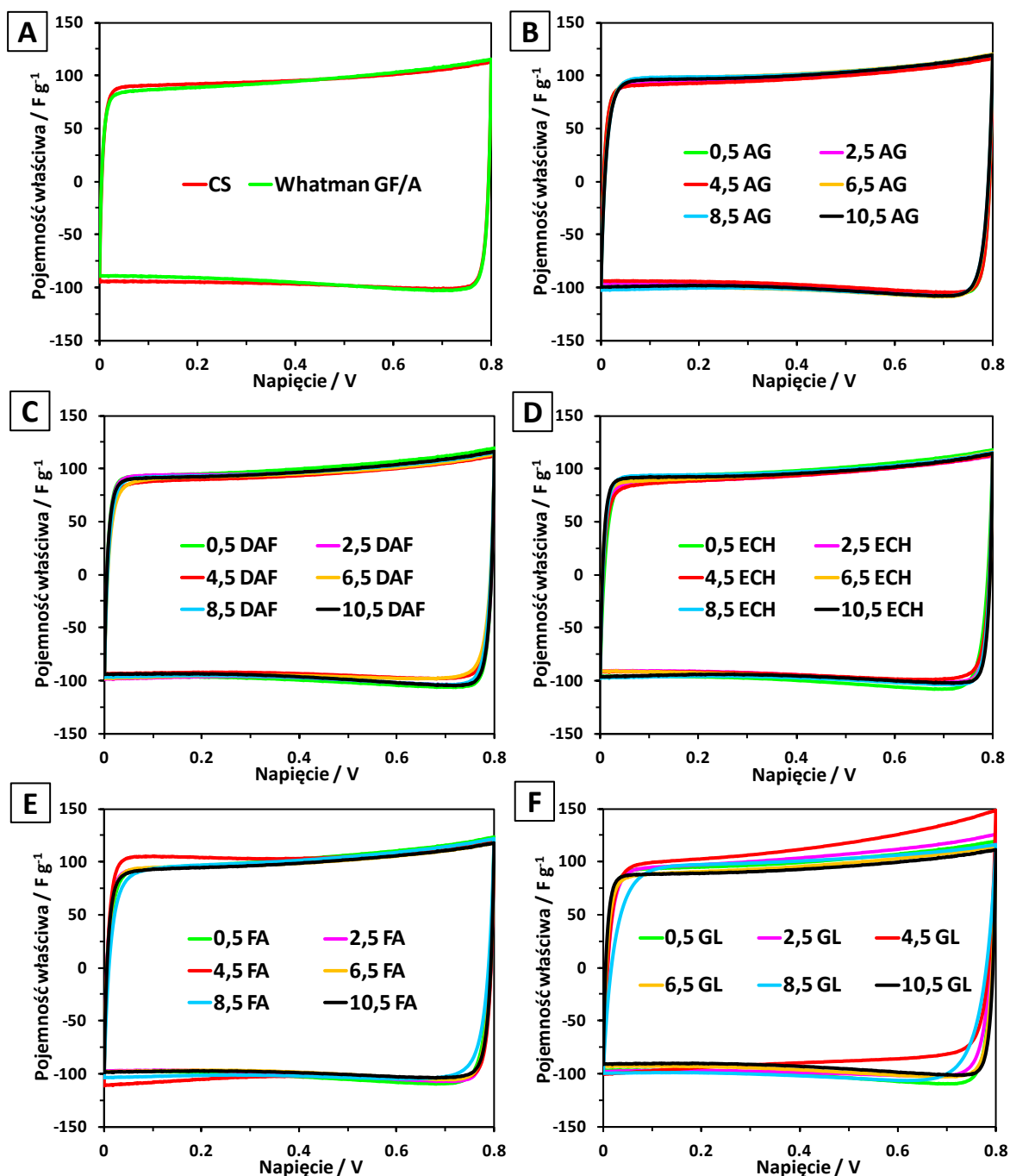


**Rysunek 78.** Zależność retencji pojemności wyznaczonej z metody CV od szybkości polaryzacji dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej: alginianem sodu (A) oraz kwasem taninowym (B).

Rozpatrując wartości retencji pojemności właściwej EDLC (przy  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; tabela A4) w ujęciu zawartości dodatku modyfikującego w matrycy polimerowej hydrożelu, można wskazać podobną zależność jak w przypadku kształtu voltamperogramów. Okazuje się, że dla większości modyfikacji wraz ze wzrostem ilości modyfikatora w membranie chitozanowej spada wartość retencji pojemności właściwej wyznaczonej z metody CV (modyfikacje AG, DAF, FA, GL i KT). Jest to najprawdopodobniej spowodowane spadkiem przewodnictwa właściwego tych hydrożeli, gdyż efekt ten najlepiej jest widoczny w przypadku modyfikacji GL i KT (rysunki 77F i 78B) gdzie wykazano silną zależność stężenia modyfikatora w matrycy polimerowej od tego parametru (rysunki 63 i 66). Z kolei dla EDLC z elektrolitami hydrożelowymi na bazie membran modyfikowanych alginianem sodu i epichlorohydryną (rysunki 77D i 78A) nie zaobserwowano takiej prawidłowości co jest najprawdopodobniej wynikiem nie prostoliniowej zależności przewodnictwa właściwego tych hydrożeli od stężenia modyfikatora w matrycy chitozanowej (rysunek 64 i 65). Warto również zwrócić uwagę, że wartości retencji pojemności w przypadku EDLC gdzie zastosowano hydrożele modyfikowane alginianem sodu (rysunek 78A) są niemalże identyczne, co może świadczyć o małym wpływie ilości tego modyfikatora w matrycy chitozanowej na charakterystykę elektrochemiczną testowej komórki kondensatorowej.

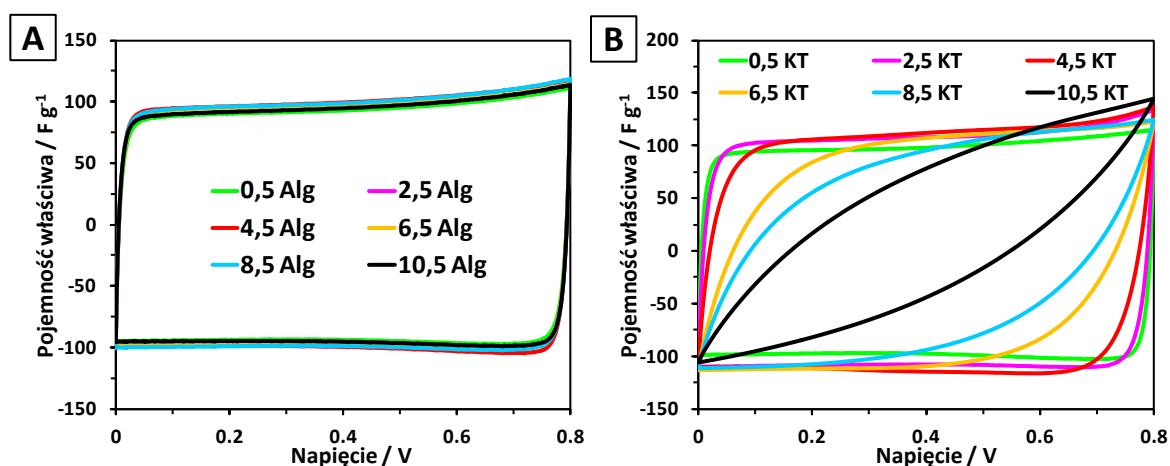
W celu potwierdzenia stabilności elektrochemicznej materiałów zastosowanych do konstrukcji EDLC wykonano również badania CV po wstępnym teście GCD (1000 cykli;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ). Voltamperogramy uzyskano przy zastosowaniu optymalnej szybkości polaryzacji ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) w godzinę po zakończeniu testu GCD. Rysunki 79 i 80

przedstawiają porównanie tych woltamperogramów z uwzględnieniem konkretnych modyfikacji membrany chitozanowej zastosowanej jako komponent EDLC.



**Rysunek 79.** Porównanie krzywych woltamperometrycznych uzyskanych po teście GCD (1000 cykli; 0 – 0,8V) dla EDLC z niemodyfikowanym hydrożelem CS i separatorem Whatman GF/A (A) oraz elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej: aldehydem glutarowym (B), dialdehydem ftalowym (C), epichlorohydrną (D), formaldehydem (E) i glioksałem (F). Szybkość polaryzacji  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .





**Rysunek 80.** Porównanie krzywych woltamperometrycznych uzyskanych po teście GCD (1000 cykli; 0 – 0,8V) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej: alginianem sodu (A) oraz kwasem taninowym (B). Szybkość polaryzacji 10 mV s<sup>-1</sup>.

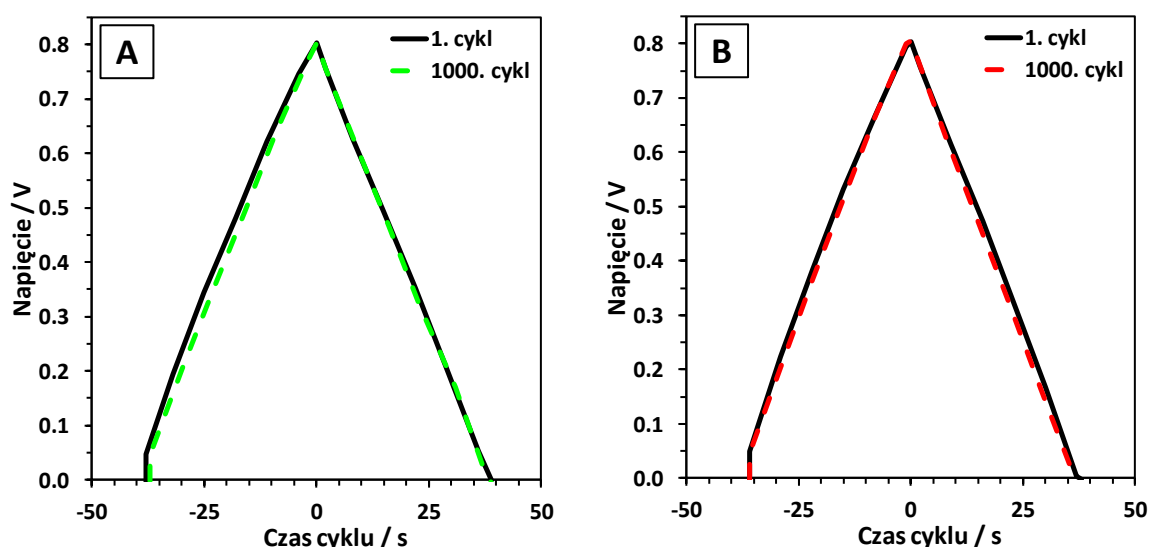
Analiza kształtu woltamperogramów z powyższych zestawień (rysunki 79 i 80) jednoznacznie potwierdza, że zastosowane w toku badań hydrożelowe elektrolity polimerowe na bazie modyfikowanych membran chitozanowych są materiałami stabilnymi elektrochemicznie w zakresie napięcia 0 – 0,8 V, a EDLC do konstrukcji których je wykorzystano nie wykazują efektu pseudopojemnościowego. Świadczy o tym prostokątny, kształt krzywych woltamperometrycznych odpowiadający próbie odniesienia z separatorem z włókna szklanego (rysunek 79A) [216,221]. Co więcej w przypadku większości EDLC nie odnotowano istotnych odstępstw od prostokątnego pojemnościowego kształtu nawet w przypadku zastosowania jako elektrolitu hydrożeli na bazie membran z najwyższym stężeniem modyfikatora w matrycy polimerowej. Wyjątek stanowi tu jednak modyfikacja kwasem taninowym gdzie wraz ze wzrostem ilości modyfikatora w membranie wyraźnie ulega pogorszeniu propagacja ładunku, a dla EDLC 6,5 KT, 8,5 KT i 10,5 KT przebieg krzywych woltamperometrycznych wykonanych przy szybkości polaryzacji 10 mV s<sup>-1</sup> znacznie odbiega od obrysu prostokąta i bardziej przypomina te zarejestrowane przy wyższych wartościach tego parametru (rysunek 80B).

### 5.2.3. Wstępna charakterystyka GCD

Galwanostatyczne ładowanie/rozładowanie jest kolejną z podstawowych technik charakterystyki elektrochemicznej, dzięki której można z dużą dokładnością przewidzieć wydajność EDLC podczas długotrwałej i cyklicznej pracy pod obciążeniem zbliżonym do rzeczywistych warunków eksploatacji [210,226].

Poniższe badania GCD przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym w zakresie napięcia 0 – 0,8 V i przy gęstości prądu 1 A g<sup>-1</sup>, wykonując 1000 cykli ładowania/rozładowania. Wstępną charakterystykę GCD wykonano po charakterystyce EIS oraz CV (5 – 100 mV s<sup>-1</sup>, 0 – 0,8 V). W wyniku analizy uzyskanych danych określono odwracalność procesów elektrodowych, obliczono pojemność właściwą dla wszystkich wytworzonych w toku badań EDLC oraz wyznaczono powtarzalność procesu ładowania/rozładowania w zakresie 1000 cykli pracy (retencję pojemności).

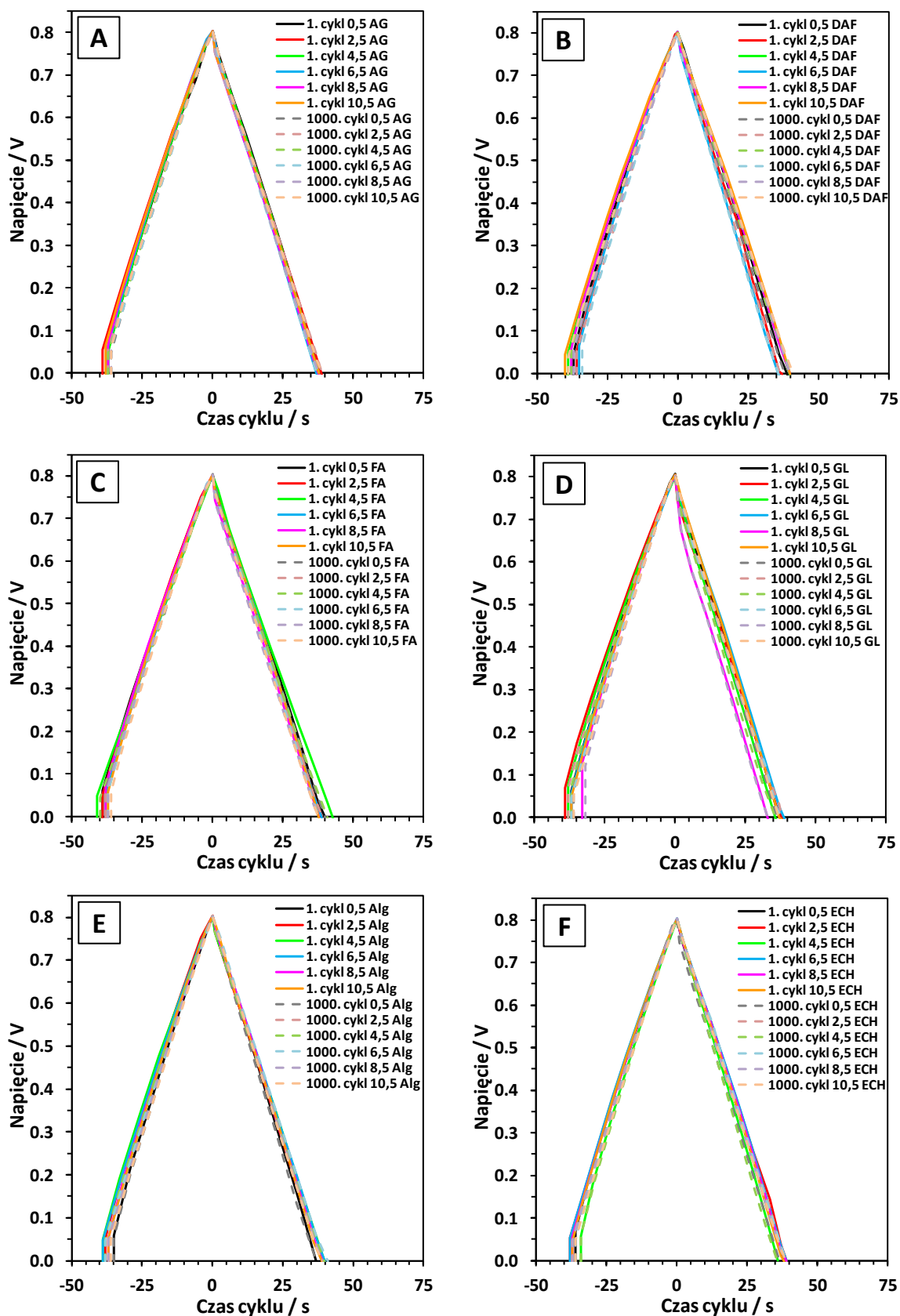
Rysunki 81A oraz 81B przedstawiają krzywe GCD zarejestrowane dla EDLC stanowiących próby odniesienia, a więc odpowiednio z niemodyfikowanym hydrożelem chitozanowym oraz standardowym separatorem Whatman GF/A.



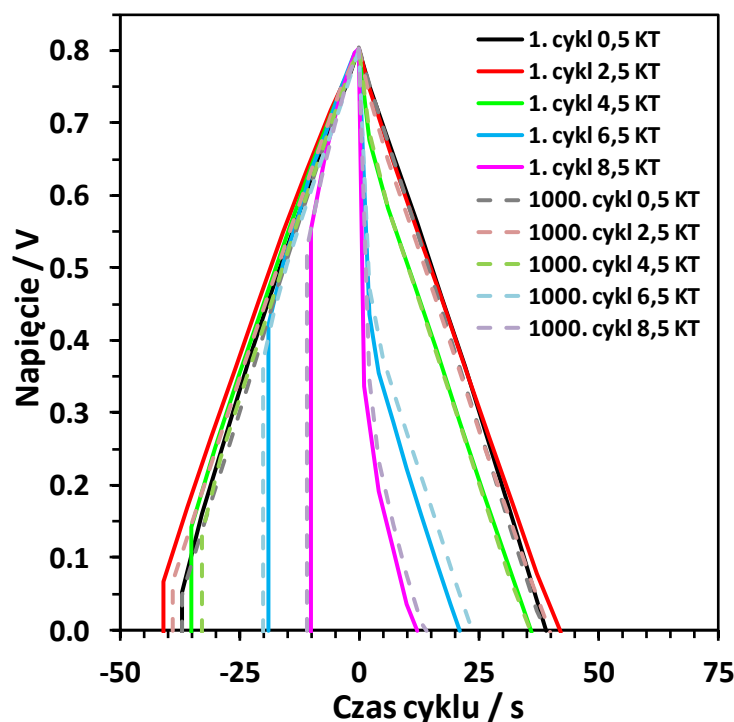
**Rysunek 81.** Krzywe pierwszego i tysięcznego cyklu GCD zarejestrowane dla EDLC z niemodyfikowanym hydrożelem chitozanowym (A) oraz standardowym separatorem Whatman GF/A (B).

Przebieg tych krzywych nie odbiega od modelowego opisanego w literaturze dla symetrycznego EDLC [147,210,226,227]. Okazuje się, że zarówno w przypadku początkowego jak i tysięcznego cyklu pracy przyjmują one kształt zbliżony do trójkąta równoramiennego co świadczy o braku elektrodowych reakcji redoks. Oba EDLC odniesienia charakteryzują się też dobrą odwracalnością procesu ładowania o czym świadczy jego czas trwania, który jest równy w przybliżeniu czasowi trwania procesu rozładowania. Natomiast o dobrej powtarzalności procesu ładowania/rozładowania świadczy nakładanie się krzywych dla pierwszego i tysięcznego cyklu pracy [210,278].

Rysunki 82 – 83 przedstawiają porównanie krzywych ładowania/rozładowania zarejestrowanych dla danych EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie modyfikowanych membran chitozanowych podczas pierwszego i tysięcznego cyklu pracy.



**Rysunek 82.** Zestawienie krzywych pierwszego i tysięcznego cyklu GCD zarejestrowane dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej: aldehydem glutarowym (A), dialdehydem ftalowym (B), formaldehydem (C), glioksalem (D), alginianem sodu (E) i epichlorohydryną (F).



**Rysunek 83.** Krzywe pierwszego i tysięcznego cyklu GCD zarejestrowane dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej kwasem taninowym.

Krzywe GCD kondensatorów z elektrolitami hydrożelowymi na bazie modyfikowanych membran chitozanowych (za wyjątkiem modyfikacji KT) podobnie jak w przypadku układów odniesienia charakteryzują się typowym dla EDLC kształtem trójkąta równoramiennego, który świadczy o dobrej odwracalności procesu i stabilności elektrochemicznej komponentów kondensatora w zastosowanym zakresie napięcia (rysunek 82A – F). Obserwowane spadki omowe są niewielkie ale przyjmują różną wartość w zależności od zastosowanej modyfikacji hydrożelu. Największy spadek napięciowy zarejestrowano dla EDLC w których jako elektrolit polimerowy wykorzystano hydrożele o niskim przewodnictwie właściwym (rysunek 82D). Po 1000 cykli GCD kształt krzywych dla większości EDLC (za wyjątkiem modyfikacji KT) jest niemal identyczny z tym uzyskanym na samym początku testu, co świadczy to dobrej cykliczności urządzeń, a niewielkie zmiany w kształcie wynikają najprawdopodobniej ze wzrostu oporów wewnętrznych na przestrzeni wielu cykli pracy [221,227]. Podobne obserwacje można poczynić dla krzywych GCD zarejestrowanych dla EDLC z hydrożelami modyfikowanymi kwasem taninowym (rysunek 83) jednak są one właściwe tylko do pewnej zawartości modyfikatora w membranie chitozanowej (do 4,5 KT). Dla EDLC z hydrożelami o większym stężeniu kwasu taninowego (6,5 KT; 8,5 KT; 10,5 KT) obserwuje się bardzo

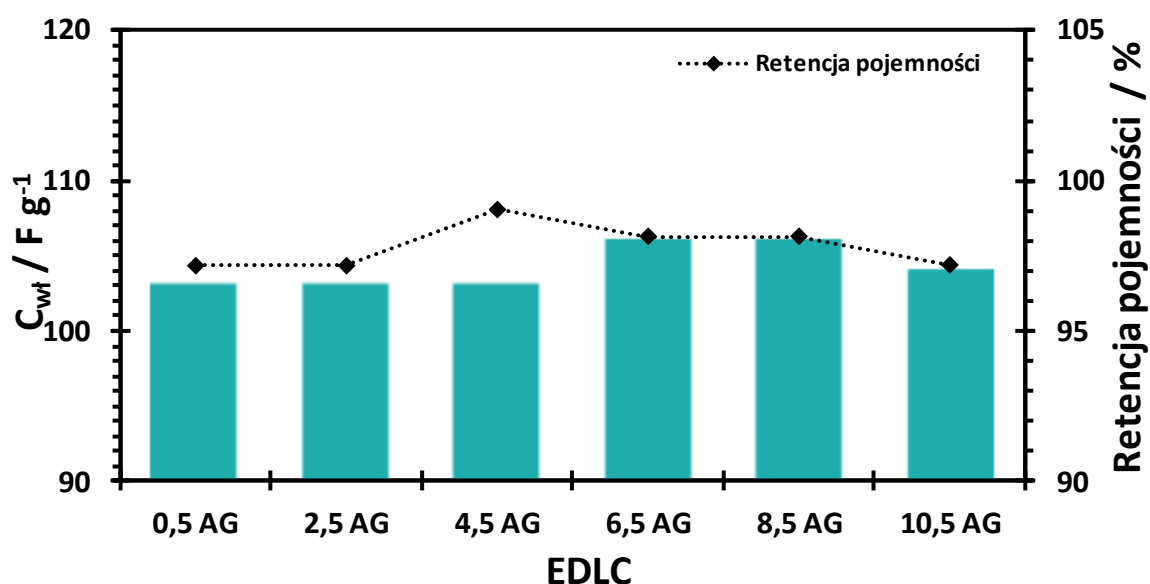
wysoki wzrost spadków napięciowych oraz znaczne odstępstwa od modelowego kształtu krzywej GCD. Jest to najprawdopodobniej spowodowane bardzo ograniczoną zawartością fazy ciekłej w matrycy polimerowej hydrożelu, co wpływa negatywnie na wartość przewodnictwa właściwego materiału i jego ogólną charakterystykę elektrochemiczną. Jest to również potwierdzenie poczynionych wcześniej obserwacji w ramach badań EIS oraz CV, gdzie również zauważono istotne odstępstwa od standardowych charakterystyk wyznaczonych na podstawie EDLC odniesienia.

W celu potwierdzenia opisanych powyżej zależności dotyczących kształtu krzywych GCD oraz wytypowania z każdej modyfikacji EDLC o najlepszej charakterystyce elektrochemicznej w zależności od rodzaju/iłości czynnika modyfikującego w membranie chitozanowej, obliczono dla danych EDLC pojemność właściwą w przeliczeniu na pojedynczą elektrodę urządzenia wykorzystując nachylenie krzywej rozładowania pierwszego oraz tysięcznego cyklu pracy (równanie 17) [147]. Następnie wyznaczono retencję pojemności każdego EDLC po 1000 cykli GCD i zestawiono te dane tabelarycznie (tabela A4) oraz graficzne (rysunki 84 – 90). Ze względu na znaczne odstępstwa od standardowego przebiegu krzywej GCD dla kondensatorów 6,5 KT, 8,5 KT oraz 10,5 KT nie zrealizowano powyższych obliczeń.

Wartość pojemności właściwej (dla 1000 cyklu) i retencji pojemności wyznaczone z techniki GCD dla EDLC odniesienia wyniosły odpowiednio  $101 \text{ F g}^{-1}$  i 98 % dla EDLC z niemodyfikowanym hydrożelem chitozanowym oraz 103 i 98 % dla EDLC ze standardowym separatorem z włókna szklanego Whatman GF/A.

Rysunek 84 przedstawia wartość pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) obliczonej z nachylenia krzywej rozładowania oraz retencję pojemności (1000 cykli) kondensatorów w których jako elektrolit polimerowy zastosowano hydrożele chitozanowej modyfikowane aldehydem glutarowym. Okazuje się, iż retencja pojemności tych EDLC jest na wysokim poziomie i zawiera się w zakresie od 97 do 99 % (tabela A4). Świadczy to o dobrej powtarzalności i dużym potencjale tego rodzaju modyfikacji chitozanu do zastosowania w dłuższych cyklach pracy. Pojemność właściwa EDLC zawiera się w przedziale  $103 - 106 \text{ F g}^{-1}$  i dla wszystkich rozpatrywanych EDLC jest wyższa od tej wyznaczonej dla kondensatora odniesienia z niemodyfikowanym hydrożelem CS, a w przypadkach testowych komórek 6,5 AG i 8,5 AG jest nawet wyraźnie wyższa od celi odniesienia z separatorem z włókna szklanego. Świadczy to o pozytywnym wpływie modyfikacji AG na charakterystykę elektrochemiczną badanych EDLC i polepszeniu osiągnięć urządzenia tylko dzięki odpowiedniemu usieciowaniu matrycy chitozanowej. Sama zależność wartości  $C_{wt}$  od stężenia aldehydu glutarowego nie jest liniowa

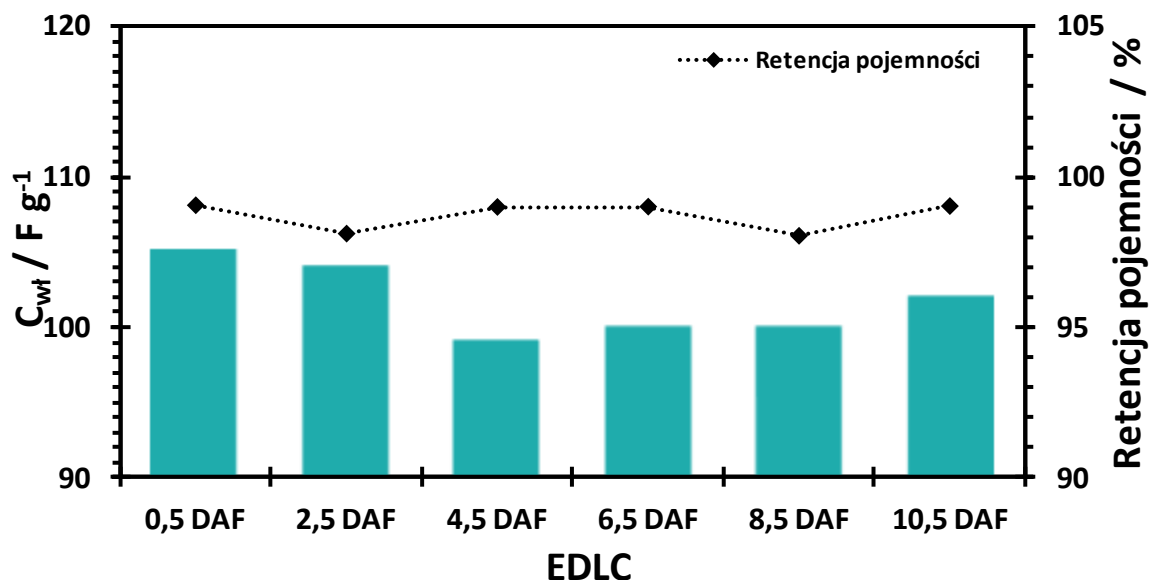
i w przeciwieństwie do innych charakterystyk elektrochemicznych trudno ją powiązać bezpośrednio z przewodnictwem właściwym hydrożelu. Początkowa stała wartość pojemności właściwej EDLC utrzymuje się tylko do pewnego momentu (od 0,5 AG do 4,5 AG), aby następnie wzrosnąć znacznie (6,5 AG) i znów zacząć spadać. Taka zależność bardziej przypomina tę znaną z analizy EDS niż przewodności elektrolitycznej, a co za tym idzie można postawić tezę, iż pojemność EDLC w którym wykorzystano jako hydrożelowy elektrolit polimerowy membrany na bazie chitozanu modyfikowanego AG nie jest prostą wypadkową jedynie przewodnictwa właściwego hydrożelu ale na jej wartość ma wpływ także EDS. W związku z tym aby wskazać optymalne stężenie modyfikatora w matrycy chitozanowej nie wystarczy kierować się tylko jak najwyższym przewodnictwem właściwym hydrożelu, ale znaleźć optymalny stosunek w którym to wartość  $\sigma$  będzie jeszcze akceptowalnie wysoka, a wartość EDS będzie jak najniższa.



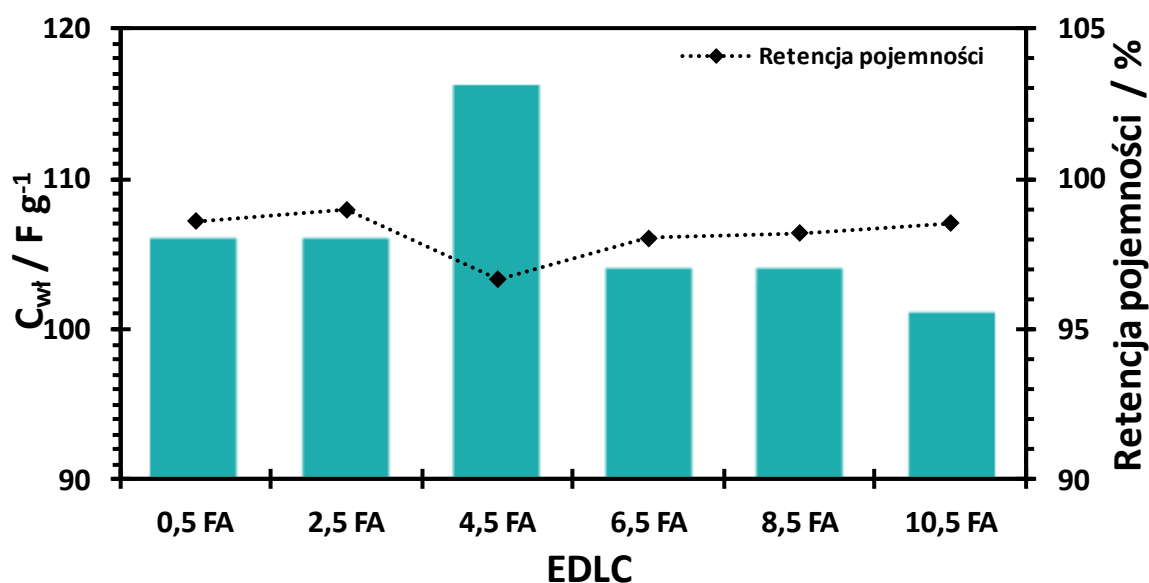
**Rysunek 84.** Wartość pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) z 1000 cyklu GCD oraz retencji pojemności w zakresie 1000 cykli pracy dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran chitozanowych modyfikowanych aldehydem glutarowym.

Rysunek 85 przedstawia pojemność właściwą obliczoną z nachylenia krzywej rozładowania oraz retencję pojemności (1000 cykli) kondensatorów w których jako elektrolit polimerowy zastosowano hydrożele chitozanowej modyfikowane dialdehydem ftalowym. Okazuje się, że podobnie jak w przypadku AG retencja pojemności tych EDLC jest na wysokim poziomie i zawiera się w zakresie od 98 do 99 % (tabela A4). Pojemność właściwa EDLC zawiera się w przedziale od 99  $F g^{-1}$  dla 4,5 DAF do 105  $F g^{-1}$  dla 0,5 DAF. Jednakże w przeciwieństwie do modyfikacji AG okazuje się, że jedyne w przypadku niskiego stężenia DAF w matrycy chitozanowej (membrany 0,5 i 2,5 DAF)

osiągnięto wyższe wartości pojemności właściwej niż dla układu odniesienia (Whatman GF/A). Co więcej w tym przypadku zależność pojemności właściwej od stężenia modyfikatora również nie jest liniowa, choć najlepszy wynik osiągnięto dla EDLC z hydrożelem o najwyższym przewodnictwie właściwym (rysunek 61).



**Rysunek 85.** Wartość pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) z 1000 cyklu GCD oraz retencji pojemności w zakresie 1000 cykli pracy dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran chitozanowych modyfikowanych dialdehydem ftalowym.

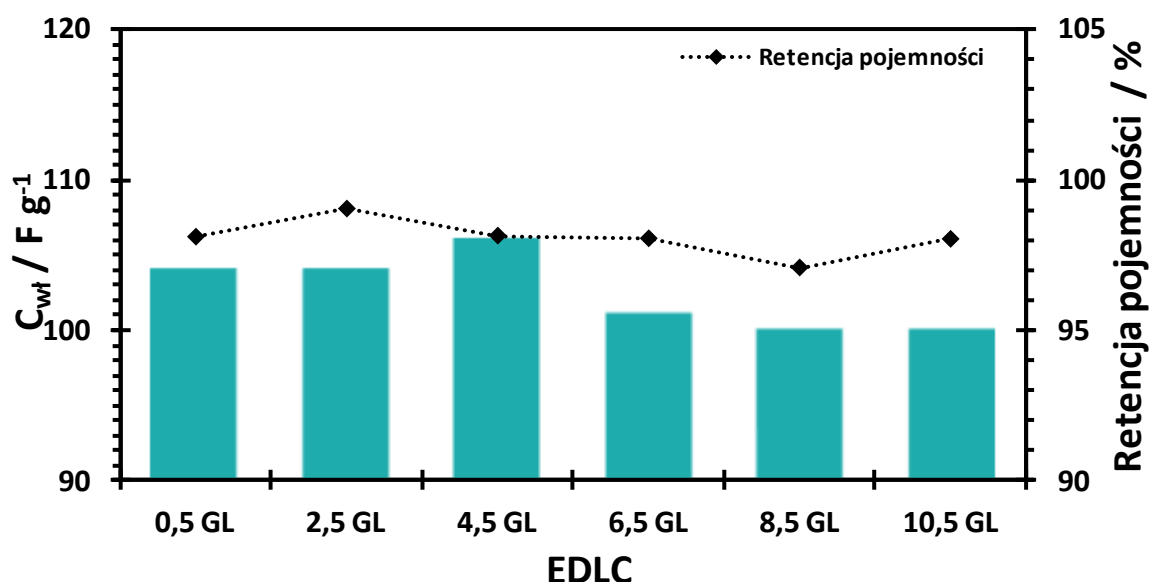


**Rysunek 86.** Wartość pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) z 1000 cyklu GCD oraz retencji pojemności w zakresie 1000 cykli pracy dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran chitozanowych modyfikowanych formaldehydem.

Kolejną zastosowaną modyfikacją było sieciowanie formaldehydem, którego wpływ na osiągi EDLC zaprezentowano na rysunku 86. Okazuje się, że podobnie jak dla

reszty EDLC w których zastosowano hydrożele sieciowane aldehydami retencja pojemności jest na wysokim poziomie i zawiera się w zakresie od 97 do 99 % (tabela A4). Pojemność właściwa EDLC zawiera się w przedziale od 101 F g<sup>-1</sup> dla 10,5 FA do 116 F g<sup>-1</sup> dla 4,5 FA. Również w przypadku tych modyfikacji osiągnięto wyższe wartości pojemności właściwej niż dla kondensatorów odniesienia (wyjątek 10,5 FA). Warto też zwrócić uwagę na to, iż bardzo wysoką pojemność właściwą (116 F g<sup>-1</sup> dla 4,5 FA) osiągnięto nie dla kondensatora z hydrożelem o najwyższym przewodnictwie właściwym, a dla elektrolitu o zbalansowanej wartości tego parametru z relatywnie niskim EDS.

Podobne zależności jak w przypadku zastosowania w EDLC pozostałych aldehydowych czynników sieciujących można zaobserwować w przypadku modyfikacji glioksałem (rysunek 87). Retencja pojemności w przypadku tych EDLC również jest na wysokim poziomie i zawiera się w zakresie od 97 do 99 % (tabela A4). Natomiast pojemność właściwa EDLC zawiera się w przedziale od 100 F g<sup>-1</sup> dla 8,5 GL i 10,5 GL do 106 F g<sup>-1</sup> dla 4,5 GL. Warto zauważyć, iż glioksal jest jednym z najbardziej ograniczających pęcznienie modyfikatorów i przewodnictwo właściwe (EDS równe 5 % i  $\sigma$  równe 0,6 mS cm<sup>-1</sup> dla 10,5 GL), a mimo to kondensator z hydrożelem na bazie membrany 10,5 GL charakteryzuje się relatywnie wysoką wartością pojemności właściwej jedynie o 1 F g<sup>-1</sup> niższą niż EDLC z niemodyfikowaną membraną chitozanową.

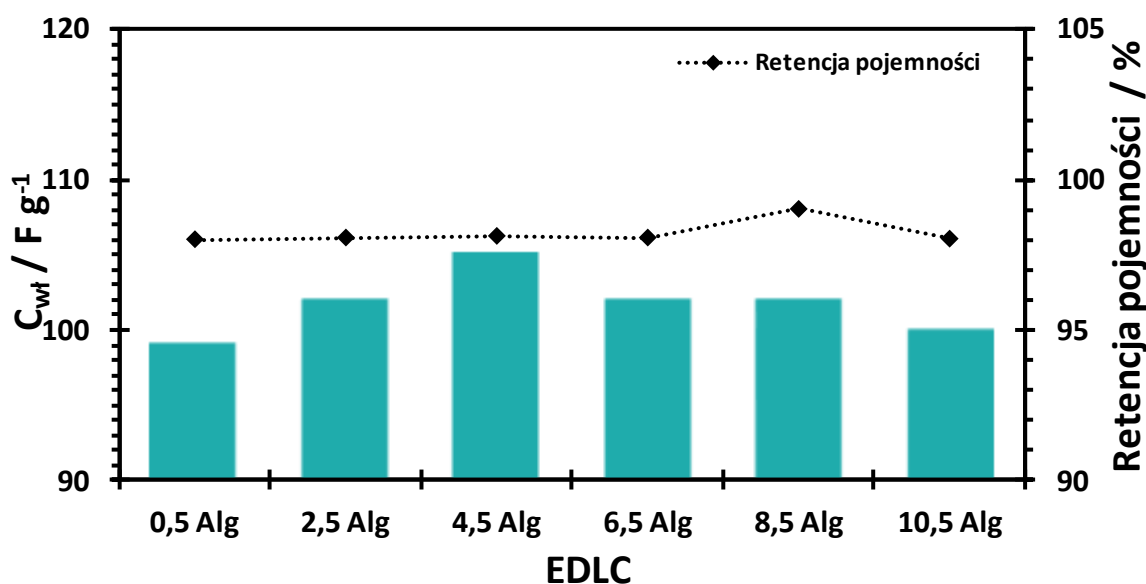


**Rysunek 87.** Wartość pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) z 1000 cyklu GCD oraz retencji pojemności w zakresie 1000 cykli pracy dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran chitozanowych modyfikowanych glioksałem.



Taki stan rzeczy może być kolejnym argumentem za tezą, iż nie tylko przewodnictwo właściwe hydrożelu ma wpływ na osiągi EDLC, ale wartość pojemności właściwej kondensatora (przy zachowaniu stałości innych komponentów) jest wypadkową wielu właściwości pseudostalego elektrolitu polimerowego.

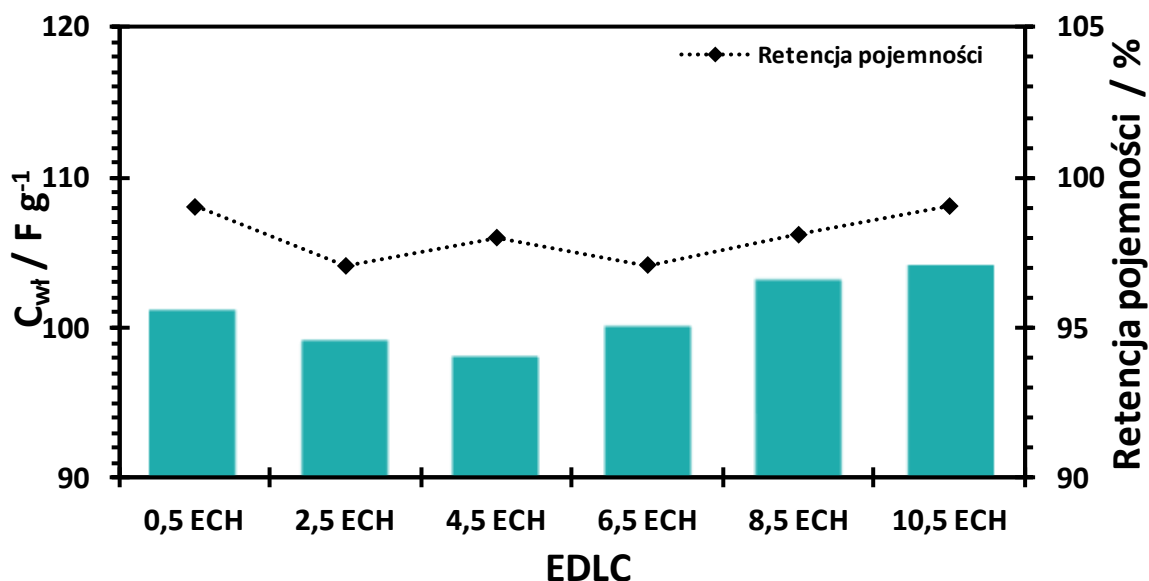
Rysunek 88 przedstawia pojemność właściwą obliczoną z nachylenia krzywej rozładowania oraz retencję pojemności (1000 cykli) kondensatorów, w których jako elektrolit polimerowy zastosowano hydrożele chitozanowej modyfikowane alginianem sodu. Retencja pojemności tych EDLC jest na wysokim poziomie i zawiera się w zakresie od 98 do 99 % (tabela A4). Natomiast pojemność właściwa EDLC zawiera się w przedziale od 99 F g<sup>-1</sup> dla 0,5 Alg do 105 F g<sup>-1</sup> dla 4,5 Alg. Warto zauważyć, iż jedynie w przypadku modyfikacji alginianem sodu oraz epichlorohydryną (rysunek 89) zależność pojemności właściwej od ilości modyfikatora w matrycy hydrożelu układa się w ten sam sposób co analogiczna zależność dla przewodnictwa właściwego (rysunki 64 i 65). Przyczyną mogą być odmienne niż w przypadku aldehydowych czynników sieciujących oddziaływanie z łańcuchami polimerowymi chitozanu, które w przypadku tych dwóch modyfikatorów w przeciwieństwie do aldehydów nie redukują lub nawet zwiększają ilość wolnych grup funkcyjnych o charakterze jonowym w matrycy hydrożelu.



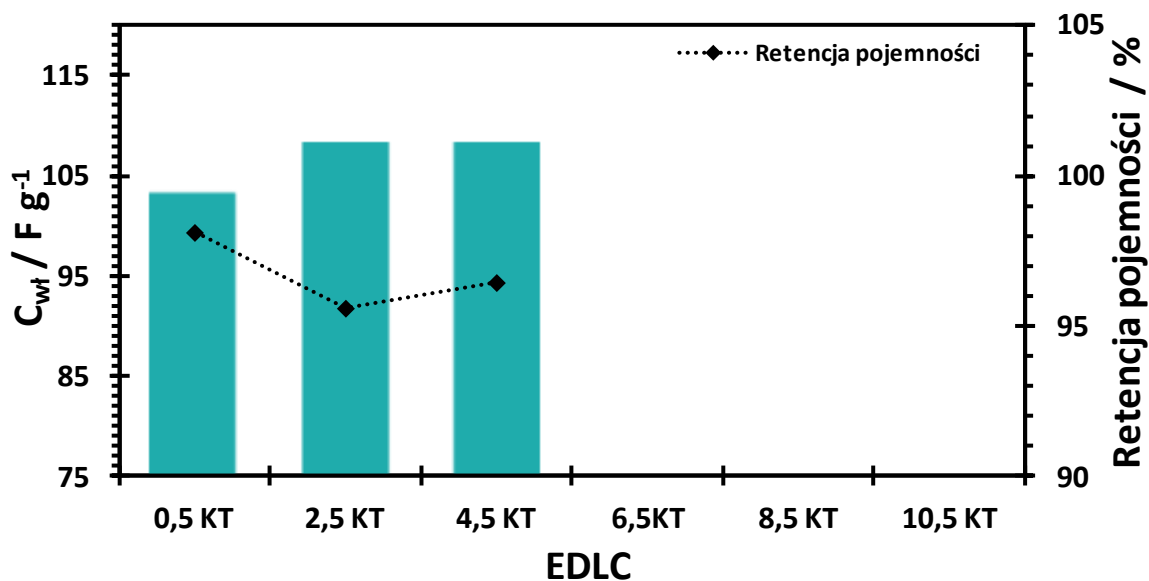
**Rysunek 88.** Wartość pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) z 1000 cyklu GCD oraz retencji pojemności w zakresie 1000 cykli pracy dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran chitozanowych modyfikowanych alginianem sodu.

Rysunek 89 przedstawia pojemność właściwą obliczoną z nachylenia krzywej rozładowania oraz retencję pojemności (1000 cykli) kondensatorów, w których jako elektrolit polimerowy zastosowano hydrożele chitozanowej modyfikowane epichlorohydryną. Retencja pojemności tych EDLC jest na wysokim poziomie i zawiera

się w zakresie od 97 do 99 % (tabela A4). Natomiast pojemność właściwa EDLC zawiera się w przedziale od 98 F g<sup>-1</sup> dla 4,5 ECH do 104 F g<sup>-1</sup> dla 10,5 ECH.



**Rysunek 89.** Wartość pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) z 1000 cyklu GCD oraz retencji pojemności w zakresie 1000 cykli pracy dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran chitozanowych modyfikowanych epichlorohydryną.



**Rysunek 90.** Wartość pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) z 1000 cyklu GCD oraz retencji pojemności w zakresie 1000 cykli pracy dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran chitozanowych modyfikowanych kwasem taninowym.

Ostatnią z analizowanych modyfikacji był dodatek kwasu taninowego, którego wpływ na osiągi EDLC zaprezentowano na rysunku 90. W tym przypadku ze względu na znacznie odbiegające od standardowego kształtu krzywe GCD zrezygnowano z obliczania pojemności właściwej dla EDLC 6,5 KT, 8,5 KT i 10,5 KT. Oprócz wyraźnego niekorzystnego wpływu zbyt dużej ilości dodatku kwasu taninowego do matrycy hydrożelu

na osiągi kondensatorów okazuje się, że w ramach tej modyfikacji odnotowano najniższe wartości retencji pojemności w przedziale od 96 do 98 %. Natomiast pojemność właściwa EDLC zawiera się w przedziale od  $103 \text{ F g}^{-1}$  dla 0,5 KT do  $108 \text{ F g}^{-1}$  dla 2,5 KT i jest jedną z najwyższych ze wszystkich odnotowanych modyfikacji. Oznacza to, iż tylko niewielki dodatek kwasu taninowego może znacznie polepszyć charakterystykę elektrochemiczną EDLC, lecz nadmiar tego modyfikatora wpływa na nią niekorzystnie i może stać się przyczyną dysfunkcji urządzenia.

#### **5.2.4. Selekcja do dalszej analizy materiałowej i elektrochemicznej**

Analiza zamieszczonych powyżej charakterystyk elektrochemicznych EDLC z hydrożelowymi elektrolitami na bazie modyfikowanego chitozanu, nie wskazuje jednoznacznie na dominację jednej tylko formy modyfikacji pod względem poprawy osiągnięć urządzenia takich jak pojemność właściwa czy retencja pojemności. W związku z tym postanowiono poddać dalszej szczegółowej analizie strukturalnej oraz elektrochemicznej niektóre z wariantów modyfikowanych membran chitozanowych, eliminując zmienną w postaci stężenia czynnika modyfikującego w matrycy polisacharydowej. W tym celu na podstawie wstępnej charakterystyki GCD wytypowano testowe komórki kondensatorowe o najwyższej pojemności właściwej w ramach danej modyfikacji (6,5 AG; 4,5 Alg; 0,5 DAF; 10,5 ECH; 4,5 FA; 4,5 GL; 2,5 KT) i to właśnie membrany zastosowane do ich konstrukcji poddano dalszym badaniom.

Dla porównania i określenia najkorzystniejszych wartości parametrów modyfikowanych hydrożeli chitozanowych w kontekście zastosowania w EDLC w tabeli 8 zebrano najistotniejsze wskaźniki opisujące właściwości fizykochemiczne membran, których zastosowanie w EDLC w ramach danej modyfikacji przyniosło największy wzrost wartości pojemności właściwej w stosunku do układów odniesienia. Uogólniając największą poprawę charakterystyki elektrochemicznej zanotowano wśród kondensatorów w których jako hydrożelowe elektrolity polimerowe zastosowano membrany o wartości równowagowego stopnia pęcznienia w zakresie od 71 do 146 %, czyli o około 100 – 180 % mniejszym niż niemodyfikowana membrana chitozanowa. W ujęciu przewodnictwa właściwego taki efekt zaobserwowano dla hydrożeli charakteryzujących się wartością tego parametru w zakresie od  $5,1$  do  $26,1 \text{ mS cm}^{-1}$ , czyli o około 13 – 34  $\text{mS cm}^{-1}$  mniejszym niż hydrożel bazujący na niemodyfikowanej membranie chitozanowej.

**Tabela 8.** Zestawienie wartości równowagowego stopnia pęcznienia (EDS), przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ), oporu zastępczego ( $R_s$ ) oraz pojemności właściwej ( $C_{wt}$ ) uzyskanych dla hydrożeli na bazie chitozanu o optymalnej charakterystyce EDLC w ramach danej modyfikacji.

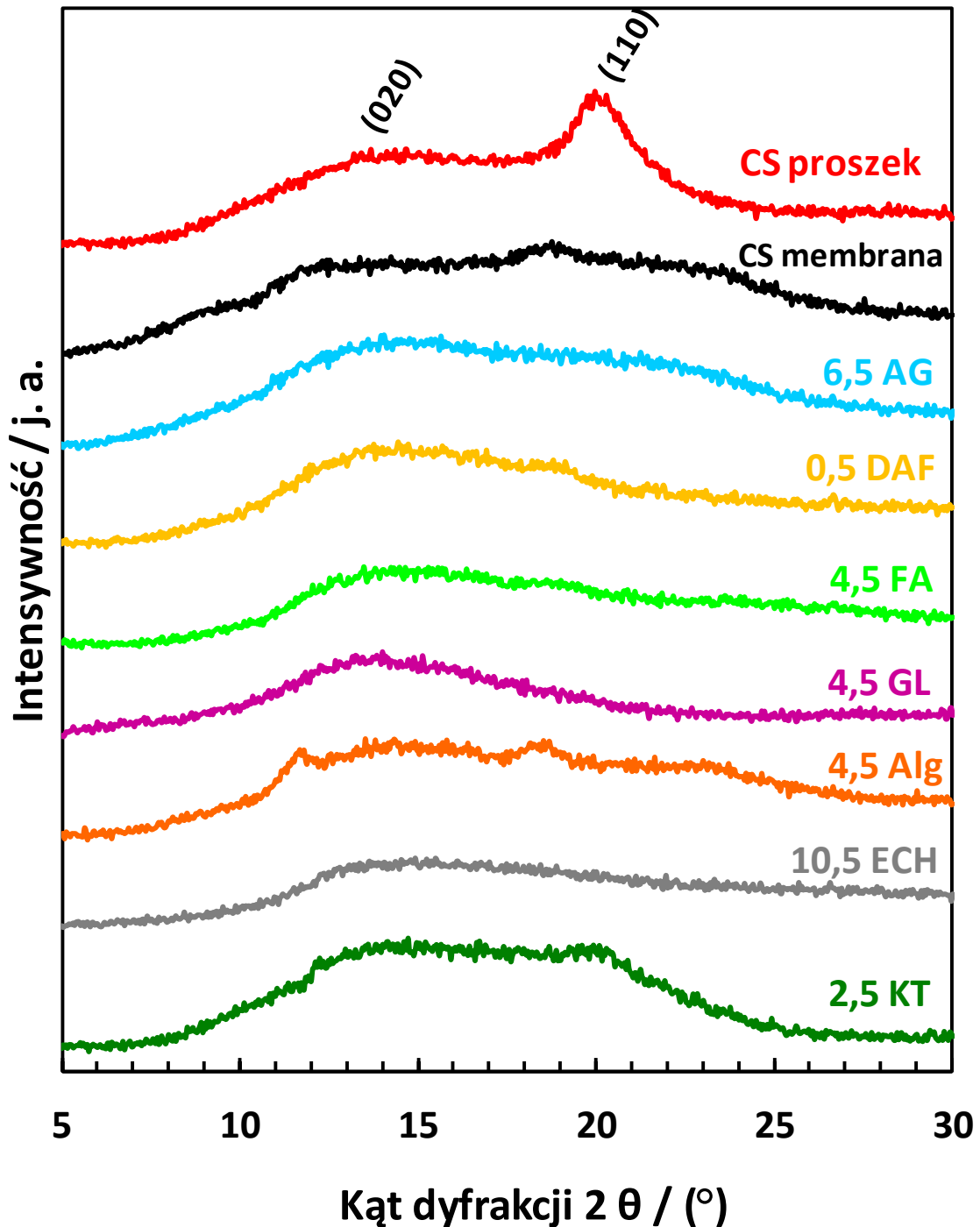
Modyfikacja	EDS / %	$\sigma$ / mS cm <sup>-1</sup>	$R_s$ / $\Omega$	$C_{wt}$ / F g <sup>-1</sup> (1000. cykl GCD)
CS	250	39,1	1,3	101
6,5 AG	92	10,8	1,8	106
4,5 Alg	127	18,7	1,2	105
0,5 DAF	112	26,1	1,2	105
10,5 ECH	100	22,9	1,3	104
4,5 FA	146	17,8	1,5	116
4,5 GL	71	5,1	1,8	106
2,5 KT	81	12,4	1,7	108

### 5.3. Charakterystyka strukturalna wybranych modyfikowanych membran chitozanowych

Na podstawie eliminacyjnej charakterystyki elektrochemicznej z każdej zastosowanej modyfikacji wytypowano membranę o największym potencjale zastosowania jako matryca pseudostalego elektrolitu polimerowego (rozdział 5.2.4). W celu bliższego poznania wpływu danego modyfikatora na niektóre parametry strukturalne tych membran wykonano ich analizy metodą: XRD, SEM oraz AFM.

#### 5.3.1. Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Technikę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, z ang. *X-ray Diffraction*) wykorzystano w celu zbadania struktury krystalicznej wybranych zmodyfikowanych membran chitozanowych. Dyfraktogram wyjściowego proszku chitozanowego wykorzystanego do syntezy jak również samej niemodyfikowanej membrany chitozanowej umieszczono na rysunku 91. Na tej samej grafice wykorzystując układ jednostek arbitralnych intensywności zebrano również dyfraktogramy modyfikowanych membran chitozanowych: 6,5 AG, 4,5 Alg, 0,5 DAF, 10,5 ECH, 4,5 FA, 4,5 GL oraz 2,5 KT.



**Rysunek 91.** Dyfraktogramy nieprzetworzonego chitozanu (CS proszek), niemodyfikowanej membrany chitozanowej (CS membrana) oraz membran chitozanowych modyfikowanych: aldehydem glutarowym (6,5 AG), dialdehydem ftalowym (0,5 DAF), formaldehydem (4,5 FA), glioksałem (4,5 GL), alginianem sodu (4,5 Alg), epichlorohydryną (10,5 ECH) czy kwasem taninowym (2,5 KT).

Dyfraktogram otrzymany dla wyjściowego nieprzetworzonego proszku chitozanowego charakteryzuje się klasycznym i potwierdzonym w literaturze przebiegiem z dwoma szerokimi i słabymi pasmami o maksimum intensywności przy  $2\theta = 13,3^\circ$  i  $20,0^\circ$ , powiązanyymi z płaszczyznami krystalograficznymi odpowiednio:

020 i 110 [112,283,299]. Wyznaczone piki dyfrakcyjne odpowiadają uwodnionej formie chitozanu, w której to występują liczne wiązania wodorowe zapewniające relatywnie duży udział fazy krystalicznej w semikrystalicznej strukturze polisacharydu [125–128].

Rozpuszczenie chitozanu oraz przetworzenie go w formę membrany ma ogromny wpływ na strukturę krystaliczną tego polimeru, w której to w wyniku zniszczenia i częściowej odbudowy sieci wiązań wodorowych znacznej redukcji ulega stopień krystaliczności, a faza amorficzna zyskuje dominujący charakter [278,283,287,293]. W związku z tym dyfraktogram niemodyfikowanej membrany chitozanowej ma charakterystyczny przebieg dla polimeru amorficznego gdzie nie występuje żaden wyraźny pik dyfrakcyjny, a jedynie rozciągnięte pasmo o niskiej intensywności reprezentujące pozostałości fazy krystalicznej [269,287,293]. Okazuje się jednak, iż zmniejszenie organizacji struktury przestrzennej chitozanu może być pożądanym efektem w kontekście zastosowania tego polisacharydu jako matrycy w hydrożelowych elektrolitach polimerowych. Pod względem przewodności elektrolitycznej hydrożelu zdecydowanie korzystniejszą matrycą polimerową jest ta, w której struktura przestrzenna makrocząsteczek wykazuje cechy amorficzne, a łańcuchy polimerowe mają możliwość swobodnego wyginania się co zwiększa mobilność jonów fazy rozproszonej [278,300]. W związku z tym amorficzność modyfikowanych membran chitozanowych, będąca skutkiem destrukcji sieci wiązań wodorowych oraz powstania trójwymiarowej struktury łańcuchów polimerowych zapobiegającej ich krystalizacji, powinna wpływać pozytywnie na mobilność jonowych nośników ładunku w matrycy pseudostałych elektrolitów polimerowych i charakterystykę elektrochemiczną EDLC w których je zastosowano [264,266,278].

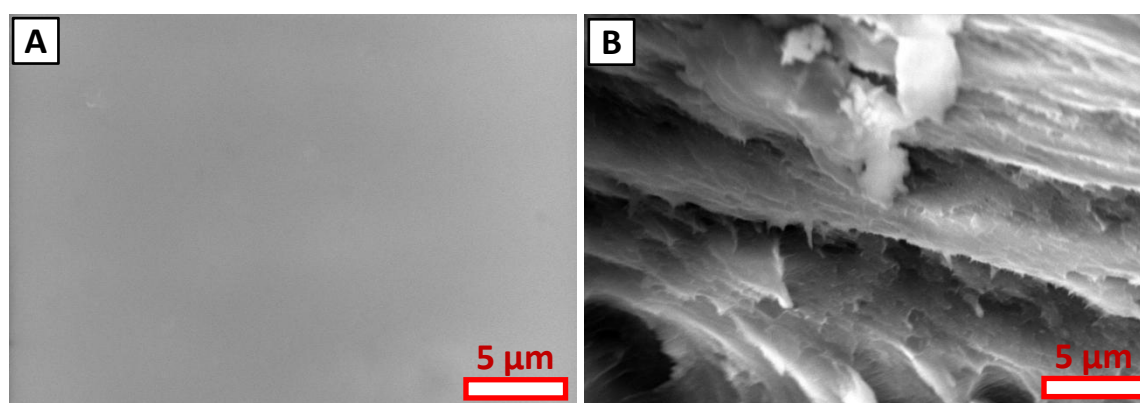
Porównując poszczególne dyfraktogramy (rysunek 91) pod względem obecności fazy amorficznej okazuje się, iż wszystkie wytypowane do dalszej analizy próby podobnie do niemodyfikowanej membrany chitozanowej, charakteryzują się brakiem intensywnych, wąskich pików dyfrakcyjnych, które zastąpione zostały jednym szerokim pasmem. Niemniej jednak można zaobserwować pewne różnice w intensywności i szerokości piku dla poszczególnych modyfikacji, co zgodnie z doniesieniami literaturowymi może być wynikiem różnej zawartości obszarów krystalicznych w próbach, gdyż im węższy i intensywniejszy pik tym stopień krystaliczności danego materiału jest większy [124,128]. Analizując pod tym kątem wykonane dyfraktogramy okazuje się, iż najszerszym i najmniej intensywnym pikiem dyfrakcyjnym, a co za tym idzie najmniejszą krystalicznością charakteryzuje się membrana 10,5 ECH. Jest to najprawdopodobniej spowodowane łączeniem się cząsteczek epichlorohydryny wiązaniami eterowymi z łańcuchami

polimerowymi chitozanu i blokowaniem przez nie grup hydroksylowych biorących wiodący udział w formowaniu wiązań wodorowych i pośrednio fazy krystalicznej polisacharydu [187]. Takie interakcje powodują, iż podczas procesu formowania membrany niemożliwe jest odbudowanie choćby w szczątkowej formie struktury krystalicznej chitozanu, co skutkuje wzrostem udziału fazy amorficznej. Z kolei pod względem najwyższej krystaliczności wyróżnia się modyfikacja 2,5 KT na dyfraktogramie której można zaobserwować dość duże zawężenie i wzrost intensywności pików (w odniesieniu do niemodyfikowanej membrany), co świadczy o relatywnie dużym udziale fazy krystalicznej w tej próbce. Jest to najprawdopodobniej wynikiem zastosowania w tym przypadku modyfikatora, którego grupy hydroksylowe oddziałują z grupami funkcyjnymi łańcuchów polimerowych chitozanu na tyle silnie, że tworzą stabilną strukturę wiązań wodorowych, jednocześnie powodując tylko w niewielkim stopniu zaburzenia w oryginalnej sieci oddziaływań [197].

### 5.3.2. Analiza metodą skaningowej mikroskopii elektronowej

Technikę skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM, z ang. *scanning electron microscopy*) wykorzystano w celu zbadania morfologii powierzchni oraz struktury w przekroju poprzecznym, wybranych modyfikowanych membran chitozanowych.

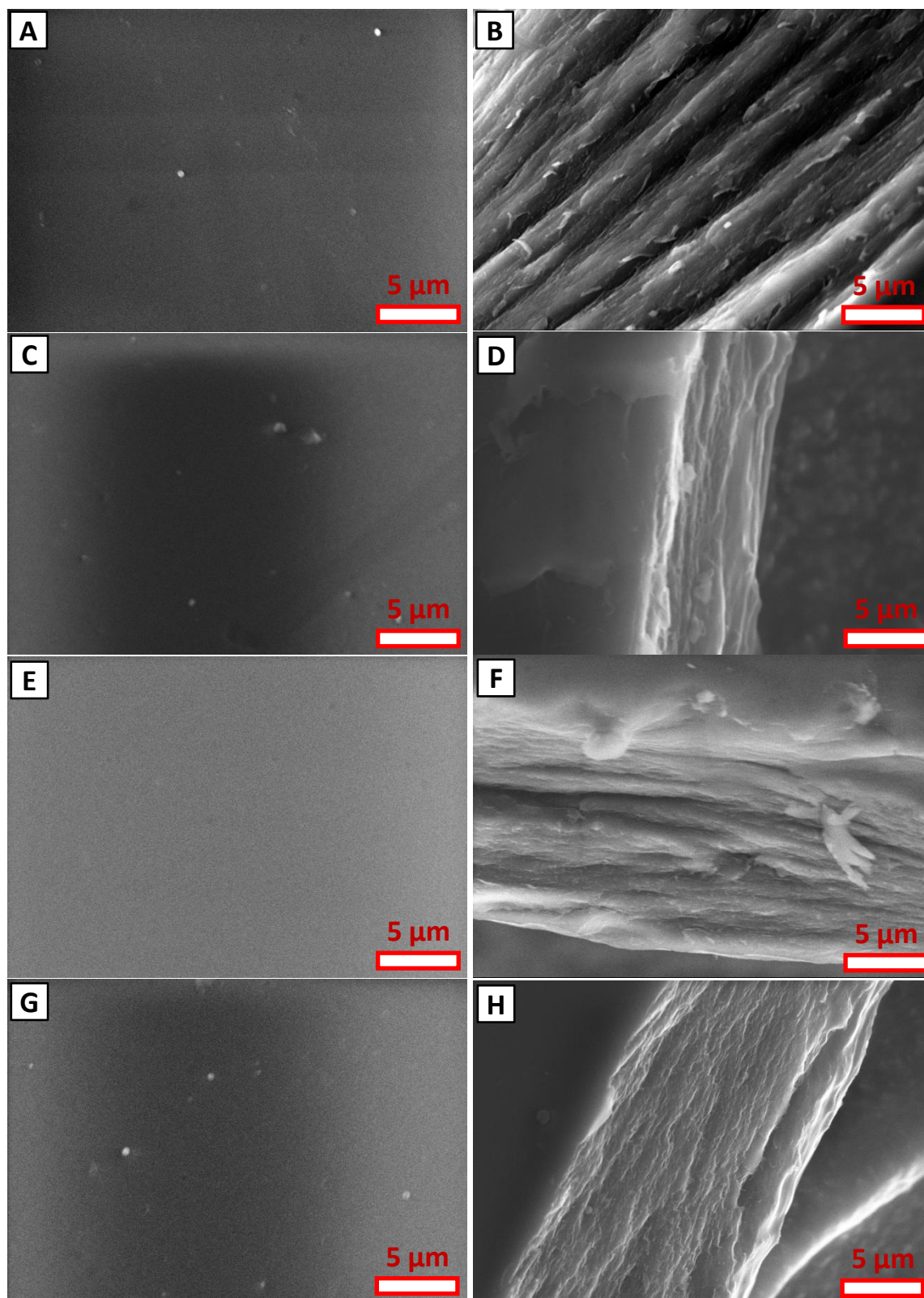
Analiza obrazów SEM wykonanych dla niemodyfikowanej membrany chitozanowej pokazuje, iż zastosowana do jej uformowania metoda odparowania rozpuszczalnika skutkuje gładką, jednolitą powierzchnią bez większych defektów lub pęknięć (rysunek 92A) [232,259,273].



**Rysunek 92.** Obrazy SEM niemodyfikowanej membrany chitozanowej: powierzchnia (A) i przekrój poprzeczny (B).

Jednocześnie w przekroju poprzecznym (rysunek 92B), wyraźnie widoczna jest charakterystyczna dla chityny i chitozanu warstwowa struktura o małym stopniu

uporządkowania i dużych odległościach pomiędzy poszczególnymi płaszczynami, będąca wynikiem zastosowanej metody formowania membrany [26,205,283,294].



**Rysunek 93.** Obrazy SEM powierzchni i przekroju poprzecznego membran chitozanowych modyfikowanych czynnikami aldehydowymi, w tym: aldehydem glutarowym/6,5 AG (A i B), dialdehydem ftalowym/0,5 DAF (C i D), formaldehydem/4,5 FA (E i F) oraz glioksalem/4,5 GL (G i H).



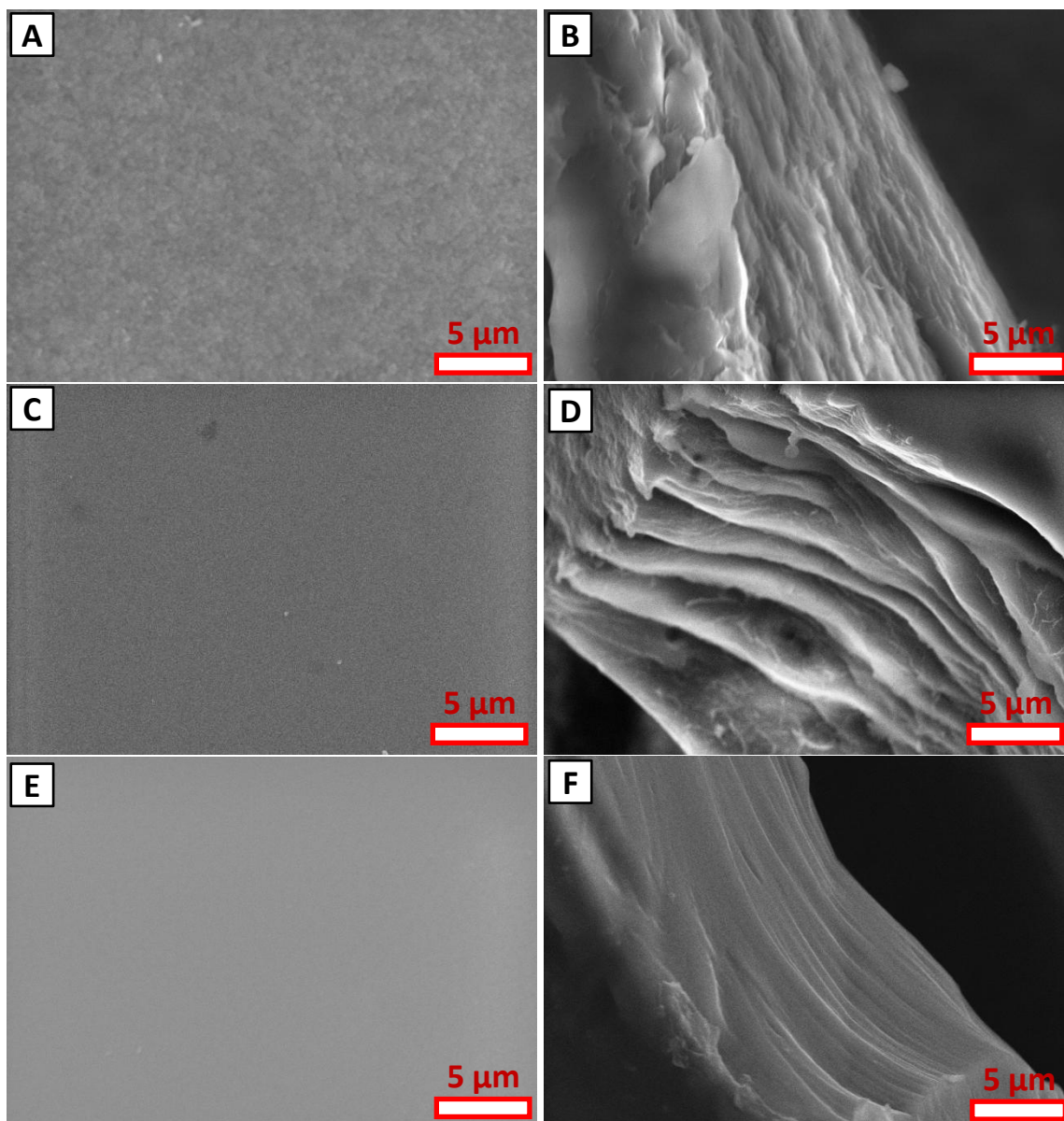
Zbiór obrazów SEM powierzchni i przekrojów membran chitozanowych modyfikowanych aldehydami przedstawiono na rysunku 93.

Pod względem morfologii powierzchni membrany sieciowane aldehydami wykazują podobną tendencję do próby odniesienia. Ich powierzchnia jest gładka bez pęknięć i sfałdowań, co świadczy o dobrej kompatybilności czynnika modyfikującego z matrycą chitozanową oraz o tym, że zastosowane stężenia modyfikatorów są optymalne pod względem zachowania ciągłości membrany (rysunek 93A,C,E,G) [278,283]. Nieliczne defekty widoczne w przypadku modyfikacji 6,5 AG (rysunek 93A), 0,5 DAF (rysunek 93C) oraz 4,5 GL (rysunek 93G) najprawdopodobniej wynikają z niedokładności podczas procesu formowania membrany, polegającej na pozostawieniu w roztworze chitozanu pęcherzyków powietrza powstałych podczas mieszania z roztworem modyfikatora i wylewania do formy.

Przekroje poprzeczne membran sieciowanych aldehydami ukazują podobną do membrany odniesienia strukturę warstwową z tą jednak różnicą, iż w przypadku dodania czynnika sieciującego widoczne jest znaczne zmniejszenie przestrzeni międzywarstwowych oraz zwiększone uporządkowanie ułożenia poszczególnych płaszczyzn względem siebie (rysunki 93B,D,F,H). W przypadku modyfikacji aldehydem glutarowym (6,5 AG, rysunek 93B) przekrój poprzeczny przedstawia równoległe uporządkowane warstwy polimeru występujące w równych odległościach, które są wyraźnie mniejsze niż w przypadku membrany odniesienia (rysunek 92B). Pozostałe modyfikacje aldehydami (0,5 DAF, rysunek 93D; 4,5 FA, rysunek 93F; 4,5 GL, rysunek 93H), przedstawiają jeszcze bardziej dalece idącą redukcję przestrzeni międzywarstwowych (co za tym idzie grubości membrany), która najmocniej objawia się w przypadku membrany 0,5 DAF. Obserwowane zmiany w strukturze warstwowej membran modyfikowanych aldehydami pozwalają przypuszczać, iż tworzone mostki sieciujące pomiędzy poszczególnymi łańcuchami polimerowymi chitozanu występują nie tylko w ramach płaszczyzny danej warstwy. Silna redukcja odległości międzywarstwowych świadczy o tym, iż oddziaływania chitozan - czynnik sieciujący są na tyle silne aby połączyć makrocząsteczki w sąsiednich płaszczyznach, czego efektem jest zmniejszenie grubości membrany i stworzenie swoistej trójwymiarowej sieci polimerowej, która w przypadku nasączenia cieczą będzie wykazywać ograniczony efekt pęcznienia.

Zbiór obrazów SEM powierzchni i przekrojów membran chitozanowych modyfikowanych alginianem sodu, epichlorohydryną oraz kwasem taninowym przedstawiono na rysunku 94. Podobnie jak w przypadku modyfikacji czynnikami aldehydowymi pozostałe próby charakteryzują się jednolitą powierzchnią bez pęknięć

i sfałdowań co świadczy o dobrej kompatybilności tych modyfikatorów z matrycą chitozanową (rysunki 94A,C,E). Należy jednak zwrócić uwagę na wyraźną ziarnistą fakturę, widoczną w przypadku membrany 4,5 Alg (rysunek 94A). Jest ona wynikiem zmieszania chitozanu z alginianem sodu i najprawdopodobniej koagulacji łańcuchów tego polisacharydu w matrycy chitozanowej [204,205,286].



**Rysunek 94.** Obrazy SEM powierzchni i przekroju poprzecznego membran chitozanowych modyfikowanych: alginianem sodu/4,5 Alg (A i B), epichlorohydryną/10,5 ECH (C i D) oraz kwasem taninowym/2,5 KT (E i F).

Pod względem struktury przekroju poprzecznego dodatek alginianu sodu ma natomiast podobny wpływ jak inne modyfikatory i powoduje zbliżenie się do siebie warstw polimerowych chitozanu (rysunek 94B), jednakże wytworzenie blendy chitozanowo/alginianowej powoduje tylko nieznaczne uporządkowanie płaszczyzn

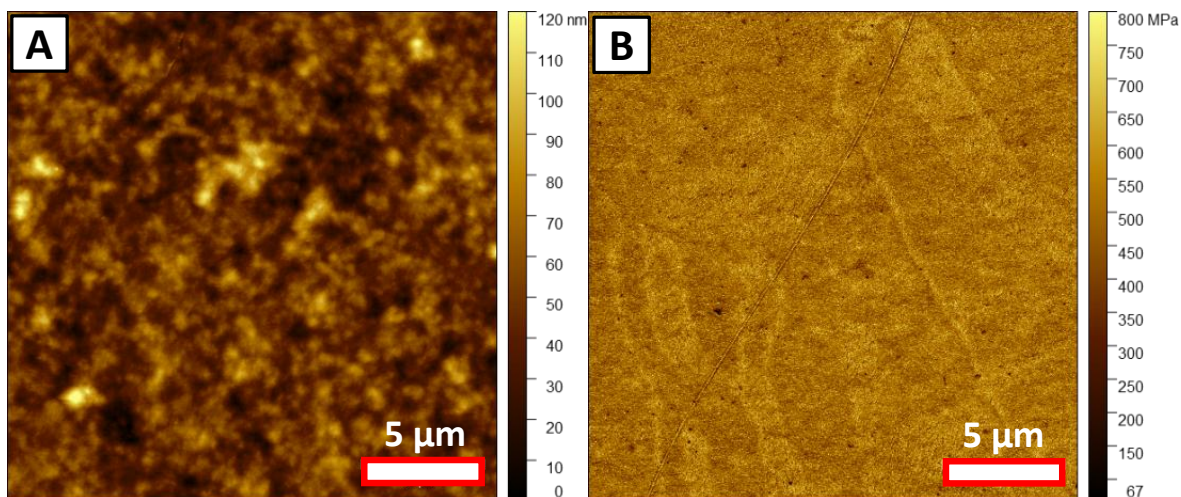
wewnątrz membrany. Z kolei analiza przekroju poprzecznego modyfikacji epichlorohydryną (rysunek 94D) ujawnia dość znacznie od siebie oddalone ale równomiernie rozłożone warstwy polimerowe. Płaszczyzny te są względem siebie ułożone równoległe i charakteryzują się znaczną grubością, podobnie jak w przypadku modyfikacji aldehydem glutarowym (rysunek 93B) [294]. Wyraźnie zatem zarysowuje się zależność pomiędzy długością łańcucha węglowego czynnika sieciującego, a odległością płaszczyzn w strukturze przestrzennej modyfikowanej membrany chitozanej. Podczas gdy w przypadku formaldehydu czy glioksalu (rysunek 93F i 93H), które charakteryzują się krótkimi łańcuchami węglowymi, warstwy membrany są ściśnięte i tworzą niemal jednolitą całość bez możliwych do rozróżnienia przestworów międzywarstwowych, przekrój membrany modyfikowanej epichlorohydryną wykazuje już dobrze widoczne przestrzenie pomiędzy płaszczyznami (rysunek 94B). Dla membrany 10,5 ECH odległość pomiędzy warstwami wynosi około 1,0  $\mu\text{m}$ . Efekt ten pogłębia się ze wzrostem ilości węgla w łańcuchu i dla pięciowęglowego aldehydu glutarowego odległość między warstwami chitozanu wzrasta do około 3,8  $\mu\text{m}$  (rysunek 93B).

Ostatnia z membran 2,5 KT, modyfikowana kwasem taninowym z racji odmiennych niż w pozostałych przypadkach oddziaływań modyfikatora z łańcuchami polimerowymi chitozanu, charakteryzuje się unikalną wewnętrzną strukturą przestrzenną widoczną na przekroju poprzecznym (rysunek 94F). Okazuje się, iż wiązania wodorowe tworzone pomiędzy łańcuchami polimerowymi chitozanu a cząsteczkami kwasu taninowego są na tyle silne, aby znacznie zredukować przestrzenie pomiędzy warstwami membrany chitozanej. Membrana 2,5 KT odpowiada zawartością innym modyfikacjom np. czynnikami aldehydowymi o krótkim łańcuchu węglowym (rysunek 93F i 93H), ale jednocześnie wykazuje znacznie bardziej uporządkowaną strukturę warstwową, co znajduje również potwierdzenie w analizie XRD (rozdział 5.3.1.).

Analiza topografii powierzchni oraz warstwowej struktury wewnętrznej modyfikowanych membran chitozanowych jednoznacznie wskazuje, iż wszystkie wykorzystane czynniki modyfikujące charakteryzują się dobrą kompatybilnością z matrycą chitozanową i zastosowane w odpowiednich stężeniach pozwalają na formowanie jednolitych filmów chitozanowych. Ponadto wykorzystując odpowiedni modyfikator możliwy jest wpływ na warstwową strukturę membran chitozanowych, a w szczególności na odległości pomiędzy poszczególnymi płaszczyznami oraz ich uporządkowanie przestrzenne.

### 5.3.3. Analiza metodą mikroskopii sił atomowych

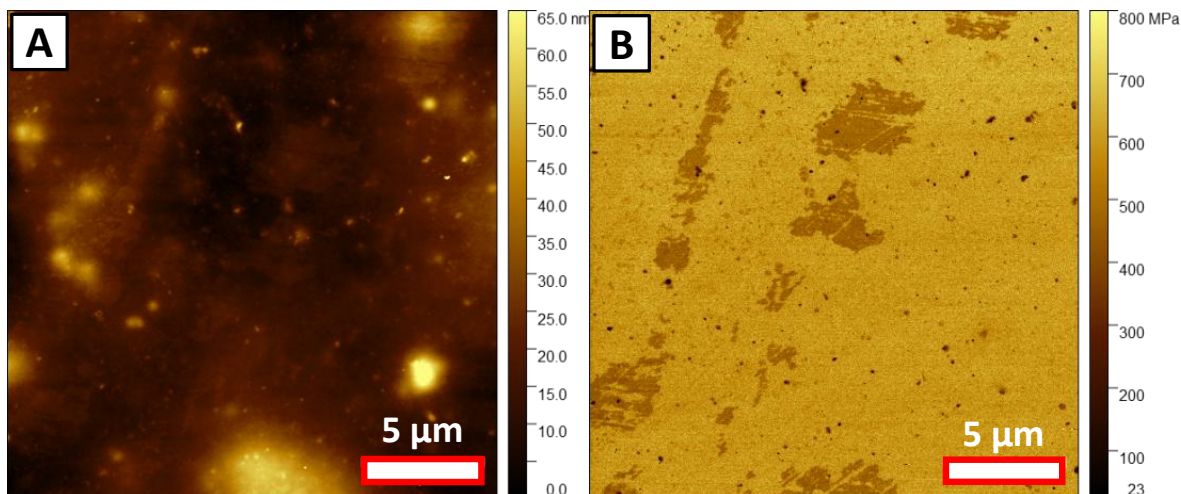
W celu bliższego poznania topografii powierzchni wybranych zmodyfikowanych membran chitozanowych oraz określenia ich właściwości nanomechanicznych scharakteryzowano je metodą mikroskopii sił atomowych (AFM, z ang. *atomic force microscopy*). Rysunek 95 przedstawia topografię powierzchni oraz rozkład na niej modułu Younga dla niemodyfikowanej membrany chitozanowej (CS) stanowiącej próbę odniesienia.



**Rysunek 95.** Obrazy AFM niemodyfikowanej membrany chitozanowej przedstawiające: topografię powierzchni (A) oraz rozkład wartości modułu Younga (B).

Obraz AFM niemodyfikowanej membrany chitozanowej przedstawia homogeniczną i drobnoziarnistą powierzchnię, bez większych defektów czy anomalii [196,283,292]. Na podstawie powyższego obrazu (rysunek 95A) wyznaczono parametry topograficzne takie jak: średnia wysokość ( $h_a = 46,1$  nm), maksymalna wysokość ( $h_{max} = 147,4$  nm) oraz średnia średnica ziarna ( $d_a = 46,7 \pm 1,2$  nm) i szorstkość ( $S_a = 11,7$  nm). Właściwości nanomechaniczne w postaci modułu Younga wyznaczono korzystając z rysunku 95B, a jego średnia wartość w przypadku membrany CS wyniosła  $508,9 \pm 0,3$  MPa [283].

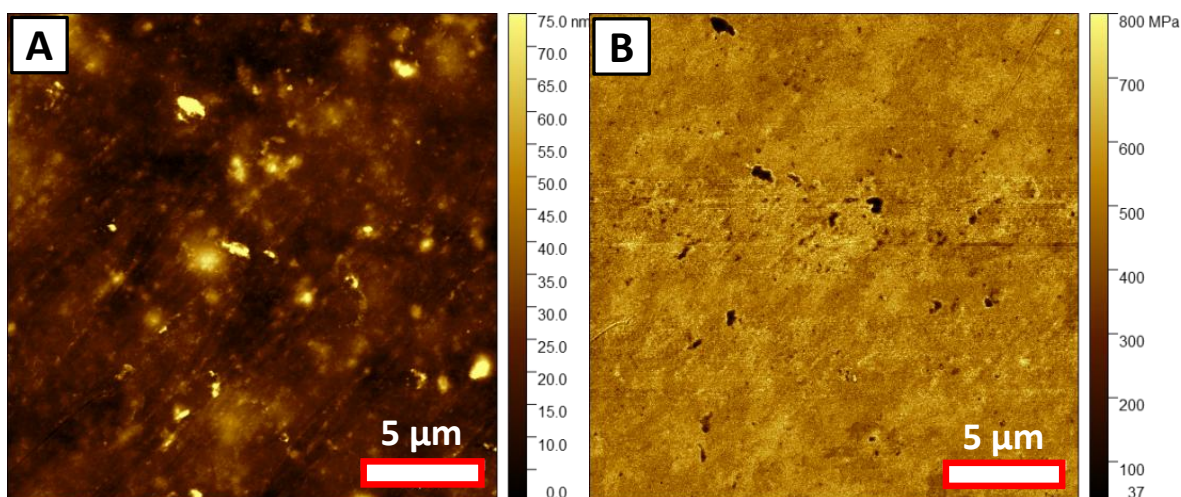
Rysunek 96 przedstawia topografię powierzchni, a także rozkład na niej modułu Younga dla membrany chitozanowej modyfikowanej aldehydem glutarowym (6,5 AG). W przypadku tej modyfikacji okazuje się, że dodatek czynnika sieciującego powoduje zanik homogenicznej drobnoziarnistej faktury oraz zmniejsza średnią wysokość i średnicę ziaren. Na podstawie rysunku 96A wyznaczono charakterystyczne parametry topograficzne membrany 6,5 AG: średnia wysokość ( $h_a = 15,8$  nm), maksymalna wysokość ( $h_{max} = 81,9$  nm) oraz średnia średnica ziarna ( $d_a = 17,3 \pm 4,9$  nm) i szorstkość ( $S_a = 6,3$  nm).



**Rysunek 96.** Obrazy AFM membrany chitozanowej modyfikowanej aldehydem glutarowym (6,5 AG) przedstawiające: topografię powierzchni (A) oraz rozkład wartości modułu Younga (B).

Właściwości nanomechaniczne w postaci modułu Younga wyznaczono korzystając z rysunku 96B, a jego średnia wartość w przypadku membrany 6,5 AG wyniosła  $579,5 \pm 10,8$  MPa. Zwiększenie wartości tego parametru w stosunku do membrany odniesienia oznacza, iż sieciowanie aldehydem glutarowym zmniejsza podatność na odkształcenia membrany chitozanowej i zwiększa jej sztywność [283].

Podobną charakterystyką powierzchni do modyfikacji aldehydem glutarowym cechuje się membrana, w której jako czynnik sieciujący wykorzystano formaldehyd (4,5 FA). Obrazy AFM zarejestrowane dla tej modyfikacji przedstawiono na rysunku 97.

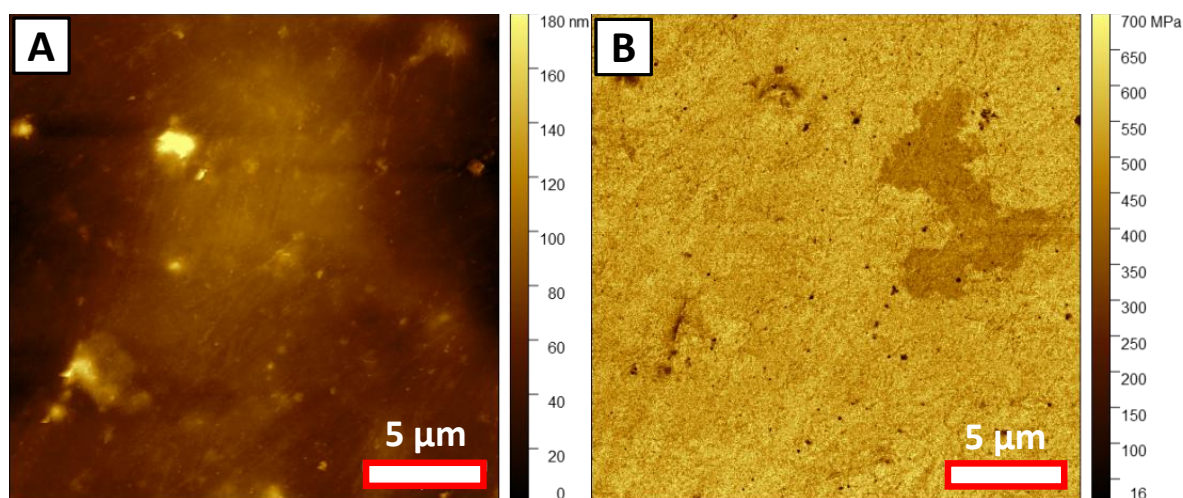


**Rysunek 97.** Obrazy AFM membrany chitozanowej modyfikowanej formaldehydem (4,5 FA) przedstawiające: topografię powierzchni (A) oraz rozkład wartości modułu Younga (B).

Efekt wygładzenia powierzchni i zmniejszenia średnicy ziaren membrany 4,5 FA w stosunku do niemodyfikowanej membrany chitozanowej jest dobrze widoczny na

rysunku 97A. Należy jednak zauważyć, iż podobnie jak w przypadku próby 6,5 AG wraz ze zmniejszaniem się średnicy ziaren widocznemu zachwianiu ulega ich równomierna dystrybucja na powierzchni membrany. Dla oceny tego efektu na podstawie rysunku 97A wyznaczono charakterystyczne parametry topograficzne membrany 4,5 FA: średnia wysokość ( $h_a = 19,8 \text{ nm}$ ), maksymalna wysokość ( $h_{\text{max}} = 193,7 \text{ nm}$ ) oraz średnia średnica ziarna ( $d_a = 21,3 \pm 2,2 \text{ nm}$ ) i szorstkość ( $S_a = 6,9 \text{ nm}$ ). Ponadto analiza obrazu 97B pozwoliła na wyznaczenie wartości modułu Younga równej  $509,7 \pm 2,6 \text{ MPa}$ , która jest relatywnie niska i bardzo zbliżona do próby odniesienia co oznacza, że wpływ formaldehydu jako czynnika sieciującego chitozan na usztywnienie membrany jest niewielki. Wiedza ta w kontekście przeprowadzonych wcześniej badań eliminacyjnych, gdzie EDLC z membraną 4,5 FA osiągnął najwyższą wartość pojemności właściwej, pozwala przypuszczać, że to właśnie zwiększona w stosunku do innych modyfikacji zdolność membrany 4,5 FA do odkształcenia i dopasowania do powierzchni materiału elektrodowego była jednym z czynników mającym wpływ na fenomenalny wynik tej testowej komórki EDLC.

Kolejną poddaną badaniu próbą była modyfikacja dialdehydem ftalowym (0,5 DAF), której obrazy AFM przedstawiono na rysunku 98.

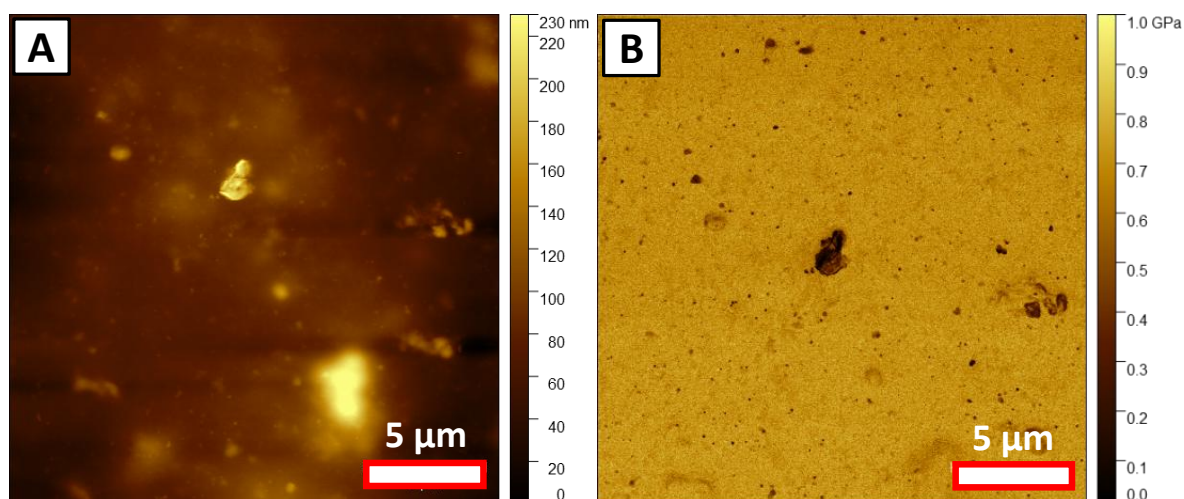


**Rysunek 98.** Obrazy AFM membrany chitozanej modyfikowanej dialdehydem ftalowym (0,5 DAF) przedstawiające: topografię powierzchni (A) oraz rozkład wartości modułu Younga (B).

W tym przypadku w przeciwieństwie do modyfikacji 6,5 AG i 4,5 FA obserwowalny jest wzrost ziarnistości powierzchni, choć w odniesieniu do membrany CS dobrze widoczna jest również pewna redukcja homogeniczności i ziarna nie są rozłożone tak równomiernie jak w przypadku próby odniesienia. Parametry topograficzne wyznaczone na podstawie zarejestrowanego obrazu AFM (rysunek 98A) dla membrany 0,5 DAF przyjmują

następujące wartości: średnia wysokość ( $h_a = 64,5$  nm), maksymalna wysokość ( $h_{max} = 258,1$  nm) oraz średnia średnica ziarna ( $d_a = 64,5 \pm 2,8$  nm) i szorstkość ( $S_a = 16,8$  nm). Można więc zauważyć, iż dodatek niewielkiej ilości czynnika sieciującego jakim jest dialdehyd ftalowy powoduje zdecydowany wzrost średniej średnicy ziaren oraz średniej ich wysokości w stosunku do próby odniesienia. Analizując dalej właściwości nanomechaniczne tej membrany okazuje się, iż moduł Younga wyznaczony na podstawie rysunku 98B ma wartość  $512,2 \pm 2,2$  MPa. Zatem próba 0,5 DAF również charakteryzuje się bardzo zbliżoną do niemodyfikowanej membrany chitozanowej podatnością na odkształcenia, co może być wynikiem niewielkiego stężenia dialdehydu ftalowego w matrycy chitozanowej.

Ostatnią z aldehydowych modyfikacji chitozanu poddaną badaniu AFM była membrana 4,5 GL (rysunek 99).

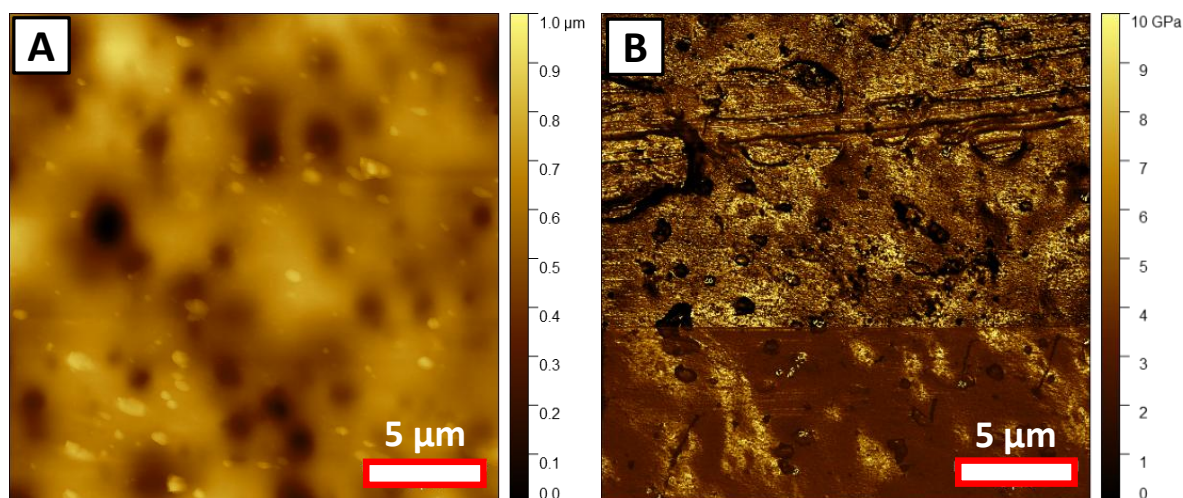


**Rysunek 99.** Obrazy AFM membrany chitozanowej modyfikowanej glioksalem (4,5 GL) przedstawiające: topografię powierzchni (A) oraz rozkład wartości modułu Younga (B).

W ramach tej modyfikacji również widoczny jest wyraźny wzrost średniej średnicy ziaren ( $d_a = 73,0 \pm 7,0$  nm), co pociąga za sobą najwyższą z pośród wszystkich membran modyfikowanych aldehydami wartość współczynnika szorstkości ( $S_a = 20,0$  nm). Ponadto membrana 4,5 GL charakteryzuje się także jedną z najwyższych średnich wysokości ( $h_a = 72,3$  nm) oraz maksymalnych wysokości ( $h_{max} = 255,1$  nm). To wszystko podobnie jak w przypadku modyfikacji 0,5 DAF połączone jest z nierównomiernym rozkładem ziaren (rysunek 99A). Pod względem właściwości nanomechanicznych membrana ta wykazuje wzrost wartości modułu Younga do  $695,3 \pm 16,4$  MPa, co może być spowodowane wysokim stopniem usieciowania chitozanu i usztywnienia struktury łańcuchów polimerowych, które zostało częściowo potwierdzone w wyniku badań stopnia pęcznienia (rozdział 5.1.3).

Analiza topografii powierzchni membran modyfikowanych aldehydami (6,5 AG, 0,5 DAF, 4,5 FA i 4,5 GL) pokazuje, iż nawet w ramach jednej grupy podobnie oddziałujących z łańcuchami polimerowymi chitozanu czynników modyfikujących, obserwowana topografia membrany może się od siebie znacznie różnić w zależności od zastosowania konkretnego związku sieciującego. Natomiast największy wpływ na zmianę charakterystyki powierzchni pod względem właściwości nanomechanicznych miała modyfikacja glioksalem.

Z pośród pozostałych modyfikacji, zdecydowanie największy wpływ na topografię powierzchni membran chitozanowych można zaobserwować w przypadku dodatku alginianu sodu (4,5 Alg). Jak się okazuje membrana ta będąca mieszaniną dwóch polisacharydów pochodzenia naturalnego charakteryzuje się znacznym wzrostem ziarnistości powierzchni oraz wysokości i średnicy ziaren w porównaniu do próby odniesienia (rysunek 100A). Parametry topografii powierzchni wyznaczone dla tej membrany osiągnęły następujące wartości: średnia wysokość ( $h_a = 559,7$  nm), maksymalna wysokość ( $h_{max} = 902,2$  nm) oraz średnia średnica ziarna ( $d_a = 545,5 \pm 8,0$  nm) i szorstkość ( $S_a = 94,4$  nm).



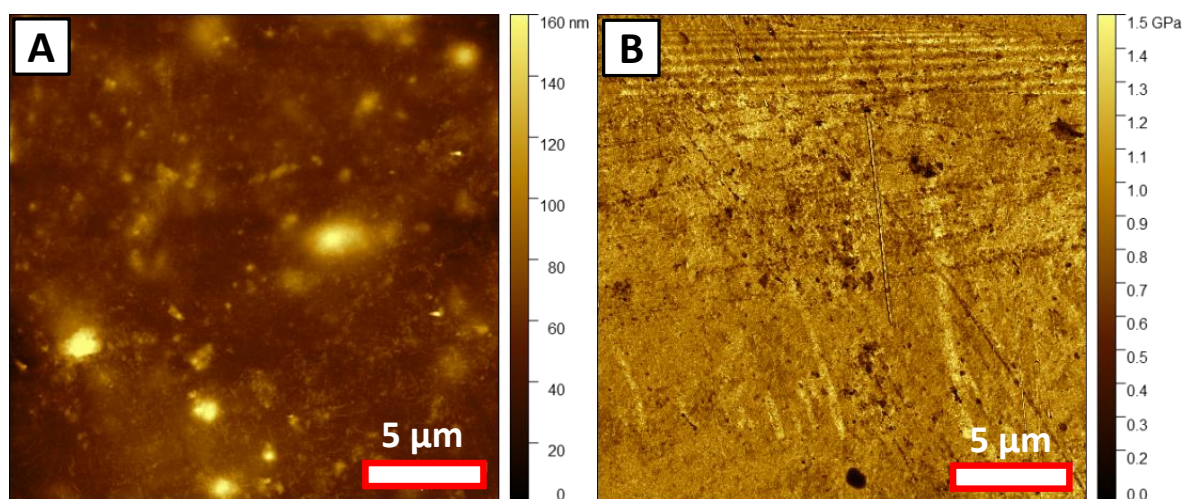
**Rysunek 100.** Obrazy AFM membrany chitozanowej modyfikowanej alginianem sodu (4,5 Alg) przedstawiające: topografię powierzchni (A) oraz rozkład wartości modułu Younga (B).

Ponad dziesięciokrotny wzrost średniej wysokości ziaren w stosunku do niemodyfikowanej membrany chitozanowej, znajduje również swoje potwierdzenie w przypadku obrazów SEM, gdzie membrana 4,5 Alg wykazywała wyraźną ziarnistą fakturę (rysunek 94A) [205,286]. Taki stan rzeczy jest spowodowany najprawdopodobniej koagulacją łańcuchów polimerowych alginianu sodu wewnątrz matrycy chitozanowej już na etapie zmieszania roztworów tych dwóch polisacharydów. Pod względem właściwości nanomechanicznych membrana 4,5 Alg również wykazuje bardzo wysoki wzrost wartości



modułu Younga do  $3670,0 \pm 47,2$  MPa (rysunek 100B). Tak duży spadek podatności na odkształcenie wzdłużne najprawdopodobniej również jest skutkiem niehomogeniczności membrany i obecności w niej obszarów o zwiększonym zagęszczeniu łańcuchów polimerowych alginianu sodu (rysunek 100B).

Rysunek 101 przedstawia topografię powierzchni, a także rozkład na niej modułu Younga dla membrany chitozanowej modyfikowanej epichlorohydryną (10,5 ECH). Membrana ta pod względem topografii powierzchni bardzo przypomina modyfikacje dialdehydem ftalowym oraz glioksałem, co objawia się dość dużym wzrostem wysokości średnicy ziaren w odniesieniu do próby odniesienia. Parametry dotyczące powierzchni tej membrany wyznaczone na podstawie rysunku 101A, osiągnęły następujące wartości: średnia wysokość ( $h_a = 58,3$  nm), maksymalna wysokość ( $h_{max} = 204,3$  nm) oraz średnia średnica ziarna ( $d_a = 61,1 \pm 7,4$  nm) i szorstkość ( $S_a = 9,6$  nm).

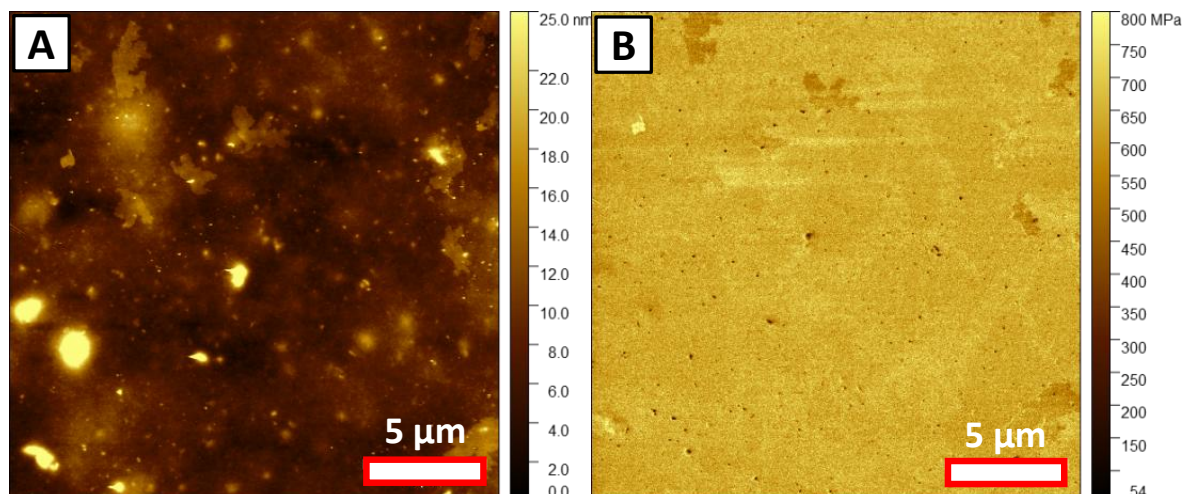


**Rysunek 101.** Obrazy AFM membrany chitozanowej modyfikowanej epichlorohydryną (10,5 ECH) przedstawiające: topografię powierzchni (A) oraz rozkład wartości modułu Younga (B).

Co ciekawe pomimo relatywnie zbliżonej charakterystyki powierzchni do modyfikacji 0,5 DAF i 4,5 GL, membrana 10,5 ECH cechuje się bardzo wysoką wartością modułu Younga, która jest równa w tym przypadku  $925,7 \pm 5,1$  MPa (na podstawie rysunku 101B). Efekt ten najprawdopodobniej wynika z odmiennych niż w przypadku aldehydów oddziaływań tworzonych przez epichlorohydrynę z łańcuchami chitozanu [186,187,191]. W związku z tym można przypuszczać, iż rodzaj wiązania oraz rodzaj grupy funkcyjnej polisacharydu która je tworzy z czynnikiem sieciującym, mają istotny wpływ na właściwości mechaniczne membran na bazie chitozanu.

Ostatnią z modyfikacji poddaną analizie AFM była membran 2,5 KT zawierająca dodatek kwasu taninowego. Powierzchnia tej membrany charakteryzowała się wyraźnym zmniejszeniem średniej średnicy ziaren oraz ich wysokości w stosunku do próby

odniesienia CS. Parametry topografii powierzchni próby 2,5 KT wyznaczone na podstawie rysunku 102A osiągnęły następujące wartości: średnia wysokość ( $h_a = 7,2$  nm), maksymalna wysokość ( $h_{max} = 83,3$  nm) oraz średnia średnica ziarna ( $d_a = 7,9 \pm 1,4$  nm) i szorstkość ( $S_a = 2,3$  nm). Efekt tak silnego wygładzenia jest wyjątkiem na tle innych modyfikacji oraz próby odniesienia co potwierdza, iż interakcje czynnika modyfikującego z łańcuchami chitozanu mają odmienny charakter niż w pozostałych przypadkach [197].



**Rysunek 102.** Obrazy AFM membrany chitozanowej modyfikowanej kwasem taninowym (2,5 KT) przedstawiające: topografię powierzchni (A) oraz rozkład wartości modułu Younga (B).

Pod względem właściwości nanomechanicznych membrana modyfikowana kwasem taninowym nie odbiega jednak znacznie od średniej wyznaczonej dla innych modyfikowanych membran (z wyłączeniem 4,5 Alg oraz 10,5 ECH), a moduł Younga wyznaczony na podstawie rysunku 102B wynosi  $637,8 \pm 3,6$  MPa.

Uogólniając wyniki przeprowadzonych badań AFM, można stwierdzić, iż rodzaj czynnika modyfikującego może mieć istotny wpływ zarówno na topografię powierzchni jak i na podatność danej membrany na odkształcenia. Z pośród zastosowanych modyfikatorów najmniejszą średnią średnicą ziaren oraz najmniejszym współczynnikiem szorstkości charakteryzowała się membrana 2,5 KT, natomiast najwyższe wartości tych parametrów zarejestrowano dla membrany 4,5 Alg. Analizując właściwości nanomechaniczne okazuje się, iż wszystkie modyfikowane membrany charakteryzują się wyższą niż próba odniesienia wartością modułu Younga, co świadczy o zmniejszeniu w wyniku modyfikacji ich podatności na odkształcenie i zwiększeniu sztywności. Najwyższą wartość stałej sprężystości wzdłużnej zarejestrowano dla membrany modyfikowanej alginianem sodu (4,5 Alg).

#### **5.4. Charakterystyka hydrożelowych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu w kondensatorze EDLC (wpływ rodzaju modyfikatora)**

W celu określenia wpływu rodzaju czynnika modyfikującego membranę chitozanową na charakterystykę elektrochemiczną EDLC w szerszym ujęciu cykliczności pracy urządzenia, poszczególne wyselekcjonowane w rozdziale 5.2.4. modyfikacje zostały po raz kolejny zastosowane jako matryca pseudostalego elektrolitu polimerowego, którego fazę rozproszoną stanowił 2M wodny roztwór  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

Nazwy poszczególnych EDLC z odpowiednimi wersjami elektrolitu hydrożelowego zostały zakodowane w ten sam sposób jak zastosowane do ich wytworzenia membrany, z dodatkiem znaku bis ("") dla odróżnienia komórek kondensatorowych z badań eliminacyjnych.

Próbie odniesienia stanowiła testowa komórka EDLC z hydrożelowym elektrolitem polimerowym na bazie niemodyfikowanej membrany chitozanowej, a także kondensator ze standardowym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A).

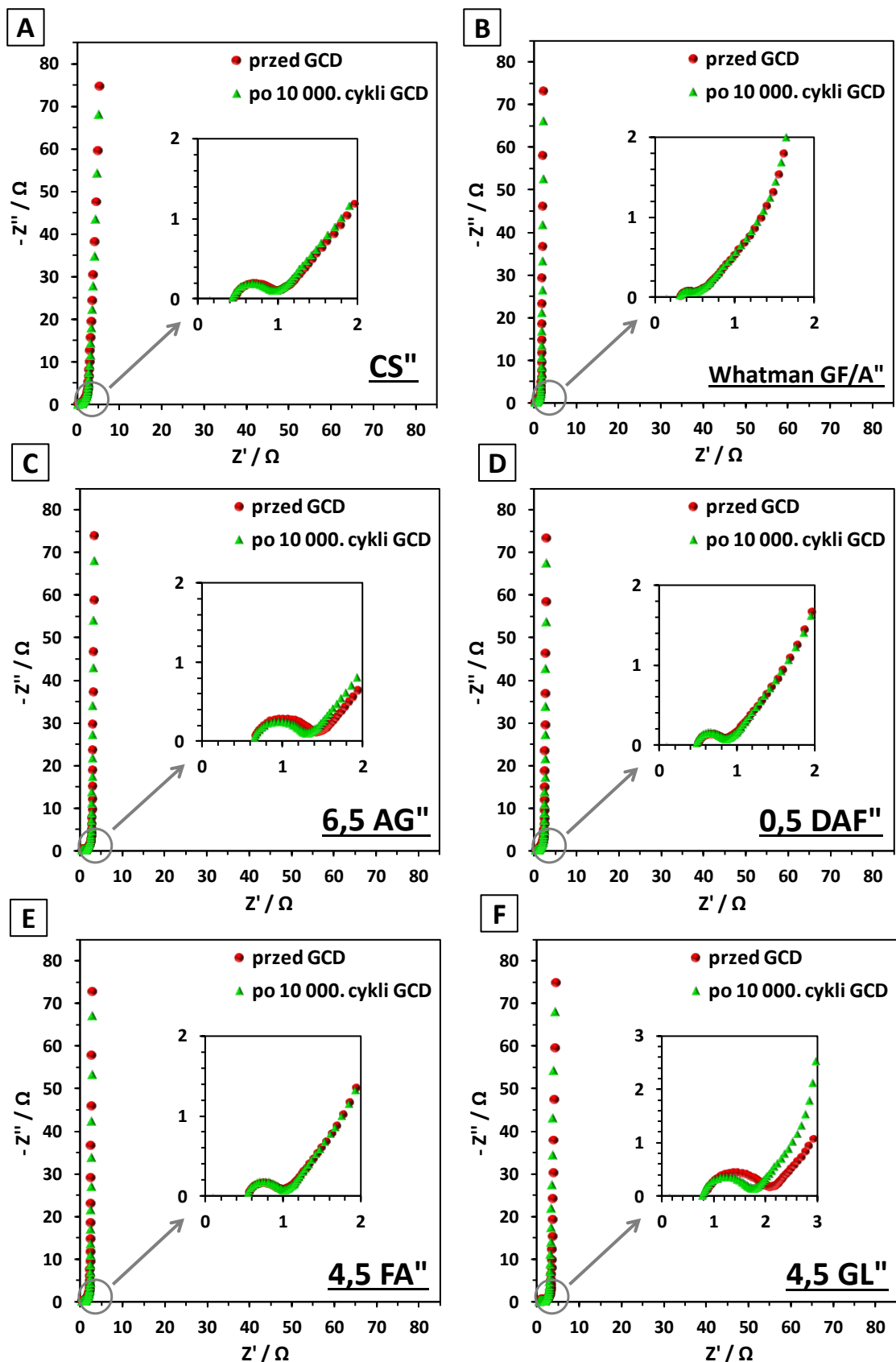
Poszczególne etapy charakterystyki wykonywano według następującej kolejności: (i) EIS, (ii) CV ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ), (iii) GCD (10 000 cykli;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ), (iv) CV ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ) (v) EIS.

##### **5.4.1. Charakterystyka EIS**

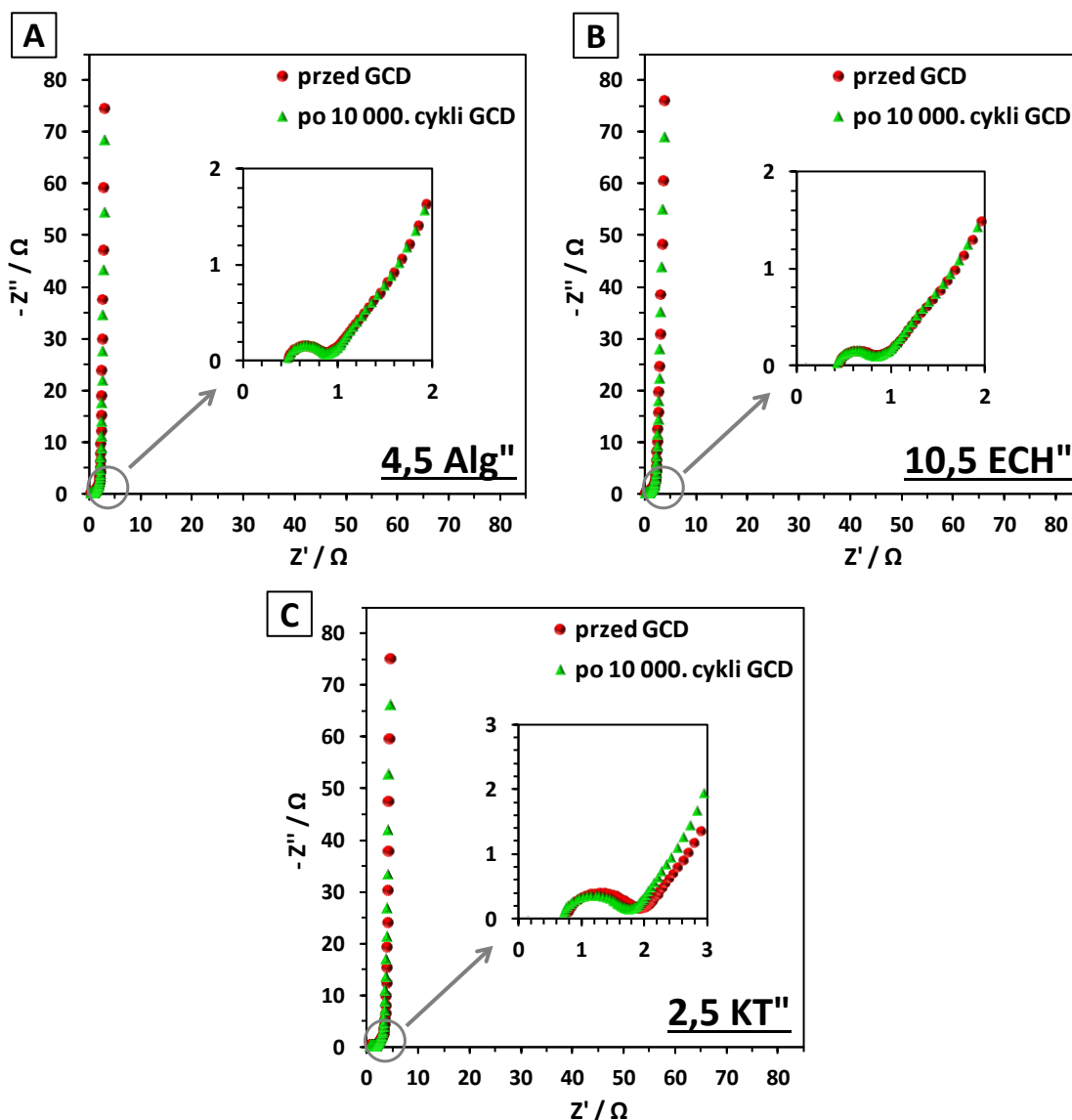
Charakterystyka EIS została wykonana w dwóch etapach, pierwszym w 10 min po złożeniu kondensatora oraz drugim po pełnym badaniu GCD (10 000 cykli;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ). Analizie poddane zostały kształty wykresów Nyquista, wyznaczona z nich rezystancja zastępcza ( $R_s$ ) oraz wyznaczona na podstawie zależności części urojonej pojemności impedancyjnej od częstotliwości ( $C''(f)$ ) stała czasowa ( $t_0$ , czas relaksacji) [280].

Wykresy Nyquista EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie niemodyfikowanej i wyselekcjonowanych modyfikowanych membran chitozanowych oraz komercyjnym separatorem Whatman GF/A stanowiącym próbę odniesienia przedstawiono na rysunkach 103A – F i 104A – C.

Początkowe widma impedancyjne uzyskane przed testem GCD, wykazują modelowy dla klasycznego EDLC pojemnościowy kształt, który świadczy o prawidłowej konstrukcji urządzeń (rysunki 103A – F i 104A – C) [210,297]. Charakterystyczne obszary wykresów Nyquista odpowiadające kolejno wysokim, średnim i niskim zakresom stosowanych częstotliwości opisano w rozdziale 5.2.1., natomiast istotnym z punktu widzenia cykliczności badanych EDLC jest niemalże dokładne nakładanie się przebiegu widm wykonanych przed i po teście GCD (10 000 cykli;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ) [296,297].



**Rysunek 103.** Widma impedancyjne zarejestrowane dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie niemodyfikowanej membrany chitozanowej (A) i z separatorem Whatman GF/A (B), a także z elektrolitami na bazie membran modyfikowanych: aldehydem glutarowym (C), dialdehydem ftalowym (D), formaldehydem (E) oraz glioksałem (F).



**Rysunek 104.** Widma impedancyjne zarejestrowane dla symetrycznych EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran modyfikowanych: alginianem sodu (A), epichlorohydryną (B) kwasem taninowym (C).

Zjawisko nakładania się widm oznacza, że w większości przypadków wytworzone EDLC charakteryzowały się dobrą powtarzalnością przy zwiększonej ilości cykli pracy, w trakcie której nie doszło do zwiększenia oporów wewnętrznych urządzeń spowodowanego możliwą degradacją materiałów składowych kondensatora [278,298]. Co więcej w przypadku EDLC z elektrolitami hydrożelowymi na bazie membran zmodyfikowanych silnie redukującymi efekt pęcznienia czynnikami (glioksal, kwas taninowy), można zaobserwować zjawisko zmniejszenia powierzchni łukowatego obszaru w zakresie wysokich częstotliwości (rysunki 103F i 104C). W związku z tym, iż ten obszar widma, powiązany jest z procesem dyfuzji ładunku między materiałem elektrody a elektrolitem, można przypuszczać, że wraz ze wzrastającą ilością cykli pracy nastąpiło pewne zwiększenie powierzchni kontaktowej międzyfazowej na granicy elektroda/elektrolit

hydrożelowy. Możliwym wytłumaczeniem jest tu długość eksperymentu, która znacznie przekraczała wyznaczony czas stabilizacji wymiarowej membrany (96 h; badanie pęcznienia, rozdział 5.1.3.). W związku z tym możliwe jest, że faza ciepla elektrolitu, którą nasączony był również materiał elektrodowy podczas badania GCD przeniknęła do hydrożelu, dla którego w tych warunkach ustalił się nowy, wyższy EDS. Takie zjawisko spowodowało z kolei zwiększenie objętości hydrożelu, który zamknięty w ciasnej przestrzeni naczynka elektrodowego zaczął wnikać w przestwory materiału elektrodowego, ułatwiając tym samym dyfuzję ładunku pod wpływem przyłożonego zewnętrznego napięcia.

Aby uzyskać lepszy wgląd w charakterystykę oporów wewnętrznych wytworzonych EDLC z wykresów Nyquista (rysunki 103A–F i 104A–C) wyznaczono wartość rezystancji zastępczej ( $R_s$ ) dla każdego badanego kondensatora. Ponadto w celu określenia momentu granicznego pomiędzy zachowaniem opornościowym a pojemnościowym kondensatora na podstawie zależności części urojonej pojemności impedancyjnej od częstotliwości (rysunki A12–A14) wyznaczono czas relaksacji ( $t_0$ ), dla poszczególnych EDLC (równanie 16) [135,280,301]. Dokładne wartości obu parametrów zebrano w tabeli 9.

**Tabela 9.** Wartości rezystancji zastępczej ( $R_s$ ) oraz czasu relaksacji ( $t_0$ ) wyznaczone na podstawie EIS przed i po teście GCD (10 000 cykli; 0 – 0,8 V).

Modyfikacja	$R_s / \Omega$		$t_0 / s$	
	przed GCD	po 10 000. cyklu GCD	przed GCD	po 10 000. cyklu GCD
<b>Whatman GF/A''</b>	0,33	0,33	2,8	3,2
<b>CS''</b>	0,47	0,44	4,0	4,0
<b>6,5 AG''</b>	0,68	0,66	4,0	4,4
<b>4,5 Alg''</b>	0,49	0,48	3,2	4,0
<b>0,5 DAF''</b>	0,52	0,49	3,5	4,0
<b>10,5 ECH''</b>	0,46	0,43	3,2	4,0
<b>4,5 FA''</b>	0,57	0,56	3,5	4,0
<b>4,5 GL''</b>	0,89	0,80	5,0	5,0
<b>2,5 KT''</b>	0,79	0,73	5,0	5,6

Analizując wartości rezystancji zastępczej można zauważyć, że w przypadku EDLC, w których wykorzystano bazujące na chitozanie elektrolity hydrożelowe, widoczna jest tendencja do spadku wartości tego parametru po przepracowaniu 10000 cykli ładowania/rozładowania. Spadki te są niewielkie rzędu 0,01 – 0,09  $\Omega$  i mieszczą się w granicach błędu pomiarowego, występują jednak w przypadku każdego EDLC, w którym zastosowano hydrożelowy elektrolit polimerowy na bazie chitozanu co sugeruje, iż są one wynikiem powtarzalnego zjawiska. Najprawdopodobniej zmniejszenie wartości  $R_s$  wynika z opisanej powyżej postępującej wraz z czasem stabilizacji wymiarowej hydrożelu i jego wtórnego nasączenia fazą rozproszoną co może skutkować niewielkim zmniejszeniem oporności materiału. Potwierdzeniem tej tezy może być analiza wartości  $R_s$  wyznaczonych dla EDLC odniesienia z separatora z włókna szklanego, który nie ma właściwości żelujących w wodnych roztworach soli (Whatman GF/A"), a dla którego parametr ten jest stały nawet po 10000 cykli GCD. Niemniej jednak wszystkie wyznaczone dla EDLC z hydrożelami na bazie modyfikowanych membran chitozanowych wartości  $R_s$  (zarówno przed, jak i po teście GCD) wynosiły poniżej 0,9  $\Omega$ , co przy wykorzystaniu jako fazy rozproszonej roztworu wodnego jest bardzo dobrym wynikiem [38,266,278,298]

Czas relaksacji ( $t_0$ ) jako parametr w odniesieniu do EDLC określa moment graniczny pomiędzy zachowaniem opornościowym a pojemnościowym kondensatora [135,280,301]. Innymi słowy wskazuje on jak szybko EDLC jest w stanie dostarczyć zgromadzoną w elektrycznej warstwie podwójnej energię, a co za tym idzie wpływa na moc urządzenia. Czasy relaksacji wyznaczone przed i po teście GCD (tabela 9) dla EDLC z pseudostałymi elektrolitami polimerowymi są porównywalne jednakże w odniesieniu do kondensatora odniesienia z komercyjnym separatora wyraźnie wyższe. Okazuje się również, że w wyniku cyklicznej pracy EDLC parametr  $t_0$  wykazuje tendencję wzrostową w skrajnym przypadku o 0,8 s (kondensator 4,5 Alg"). Porównując wartości czasu relaksacji po 10000 cykli GCD okazuje się, iż większość EDLC z modyfikowanymi hydrożelami wykazuje porównywalną wartość tego wskaźnika (około 4,0 s), wyjątkiem są znów EDLC z hydrożelami o względnie niskim przewodnictwie właściwym i niskim EDS (dla 4,5 GL"  $t_0 = 5,0$  s; dla 2,5 KT"  $t_0 = 5,6$  s).

Ogólna analiza wyników charakterystyki EIS wskazuje, że wszystkie testowane EDLC wykazują się niską i porównywalną z kondensatorem odniesienia wartością rezystancji zastępczej, a także dość niskim czasem relaksacji, co przy uwzględnieniu długotrwałego obciążenia cyklicznym ładowaniem/rozładowaniem jednoznacznie wskazuje, iż zastosowane modyfikacje nie mają negatywnego wpływu na trwałość i cykliczność pracy EDLC [38,135]. Z pośród wszystkich testowanych EDLC, najbardziej

zbliżone parametrami  $R_s$  i  $t_0$  do prób odniesienia były komórki kondensatorowe 10,5 ECH" i 4,5 Alg".

#### 5.4.2. Charakterystyka CV

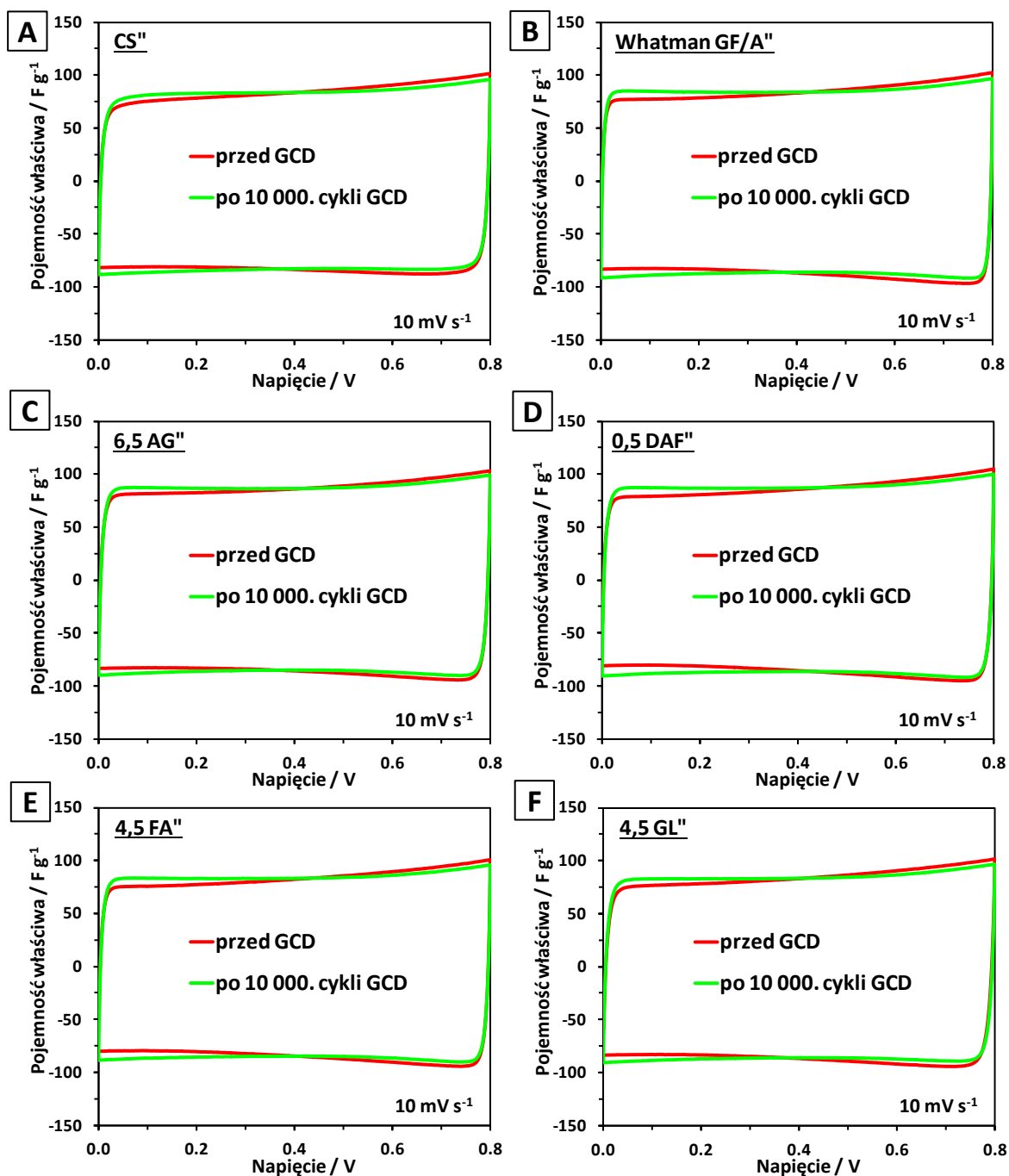
Charakterystyka CV, podobnie jak widma impedancyjne została przeprowadzona w dwóch etapach, pierwszym w 10 min po złożeniu kondensatora i badaniu EIS oraz drugim w godzinę po pełnym badaniu GCD (10 000 cykli; 0 – 0,8 V).

Krzywe CV zarejestrowano w celu potwierdzenia stabilności elektrochemicznej materiałów zastosowanych do konstrukcji EDLC. Badanie CV wykonano z wytypowaną w badaniach eliminacyjnych optymalną szybkością zmiany potencjału równą  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Rysunki 105A–F i 106A–C przedstawiają porównanie krzywych woltamperometrycznych wykonanych przed i po teście GCD dla poszczególnych EDLC z pseudostałymi elektrolitami polimerowymi na bazie modyfikowanych membran chitozanowych oraz układów odniesienia z niemodyfikowanym hydrożelem CS i standardowym separatorem z włókna szklanego.

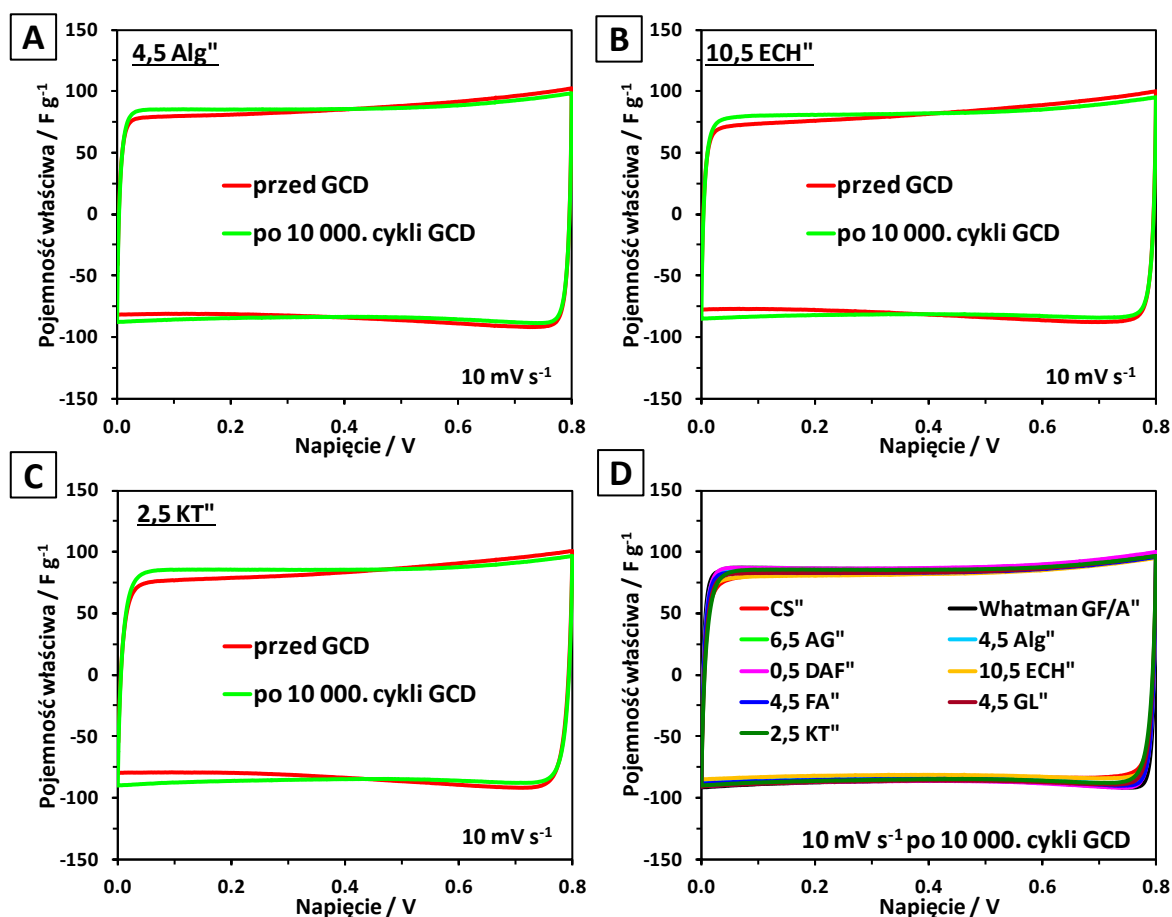
Krzywa woltamperometryczna modelowego EDLC w układzie dwuelektrodowym w przypadku prawidłowego funkcjonowania urządzenia przyjmuje kształt zbliżony do prostokąta, którego powierzchnia jest proporcjonalna do akumulacji ładunku na granicy faz elektroda/elektrolit [210,216,227].

Analiza kształtu zarejestrowanych woltamperogramów dla EDLC odniesienia Whatman GF/A" (rysunek 105B) ujawnia, iż zarówno przed jak i po badaniu GCD (10 000 cykli; 0 – 0,8 V), urządzenie to wykazuje pojemnościowy prostokątny kształt krzywej odpowiadający w przybliżeniu modelowemu EDLC [66,210,213,216]. Można zatem stwierdzić, iż wszystkie komponenty wykorzystane do konstrukcji EDLC (z wyłączeniem hydrożelowych elektrolitów polimerowych na bazie chitozanu) są stabilne elektrochemicznie oraz że przy zadanym zakresie napięcia, podczas długiego cyklu pracy nie wykazują niepożądanych reakcji redoks (efektu pseudopojemnościowego) i przyczyniają się do wysokiej odwracalności procesu ładowania/rozładowania i dobrej propagacji ładunku wewnątrz kondensatora.





**Rysunek 105.** Porównanie krzywych voltamperometrycznych ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) uzyskanych przed i po teście GCD (10000 cykli;  $0 - 0,8\text{V}$ ) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie niemodyfikowanej membrany chitozanej (**A**) i z separatorem Whatman GF/A (**B**), a także z elektrolitami na bazie membran modyfikowanych: aldehydem glutarowym (**C**), dialdehydem ftalowym (**D**), formaldehydem (**E**) oraz glioksałem (**F**).



**Rysunek 106.** Porównanie krzywych voltamperometrycznych ( $10 \text{ mV s}^{-1}$ ) uzyskanych przed i po teście GCD (10000 cykli;  $0 - 0,8\text{V}$ ) dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie membran modyfikowanych: alginianem sodu (A), epichlorohydryną (B) kwasem taninowym (C).

Podobna analiza dotycząca przebiegu krzywych CV dla EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie chitozanu (rysunki 105C–F i 106A–C) ujawnia, iż niezależnie od zastosowanej modyfikacji testowe komórki kondensatorowe nie wykazują odstępstw od prostokątnego, pojemnościowego kształtu voltamperogramu. Dodatkowo biorąc pod uwagę fakt, iż krzywe CV (105C–F i 106A–C) wykonane w ramach jednej modyfikacji przed testem GCD mają podobny przebieg do tych wykonanych po 10000 cykli ładowania/rozładowania można stwierdzić, że wykorzystane jako matryca hydrożelowego elektrolitu polimerowego, modyfikowane membrany chitozanowe są materiałami stabilnymi elektrochemicznie w zakresie napięcia  $0 - 0,8 \text{ V}$ , nawet podczas wielu tysięcy cykli pracy kondensatora [38,59,135,204].

Rysunek 106D przedstawia porównanie krzywych CV wykonanych po teście GCD (10 000 cykli;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ) dla wszystkich EDLC wytworzonych na tym etapie badań (również próby odniesienia). Okazują się, iż kształt i powierzchnia obszaru pod krzywą CV nie tylko dla EDLC z hydrożelami na bazie modyfikowanych membran chitozanowych

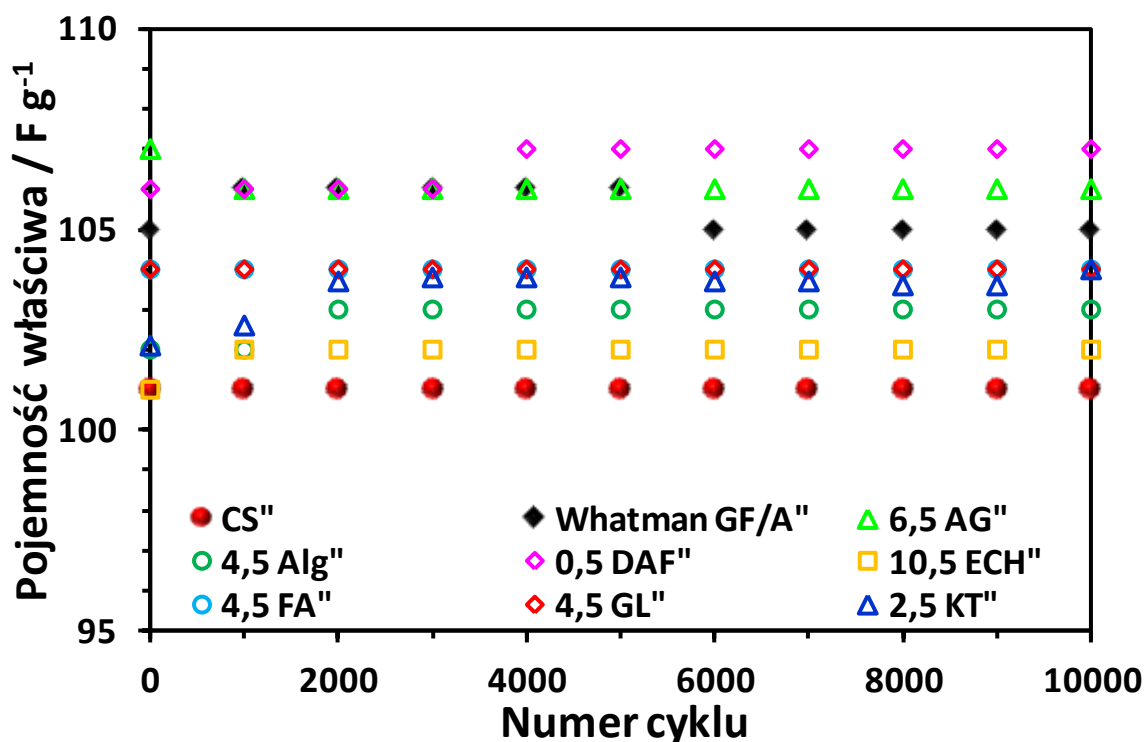
ale również dla kondensatorów odniesienia jest niemal identyczna co sugeruje, iż analizowane komórki kondensatorowe cechują się podobną pojemnością właściwą oraz najprawdopodobniej bardzo wysoką (zbliżoną do EDLC odniesienia) retencją pojemności [210,216,227].

### 5.4.3. Charakterystyka GCD

Charakterystykę GCD, podobnie jak w przypadku badań eliminacyjnych przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym w zakresie napięcia 0 – 0,8 V i przy gęstości prądu równej 1 A g<sup>-1</sup>, zwiększając jednak ilość cykli ładowania/rozładowania do 10000. Badanie GCD wykonano po charakterystyce EIS oraz CV (10 mV s<sup>-1</sup>, 0 – 0,8 V). W wyniku analizy uzyskanych danych określono odwracalność procesów elektrodowych na przestrzeni wielu tysięcy cykli pracy oraz obliczono pojemność właściwą w przeliczeniu na pojedynczą elektrodę urządzenia wykorzystując nachylenie krzywej rozładowania pierwszego oraz tysięcznego cyklu pracy (równanie 17) [147]. Na podstawie wyznaczonych wartości pojemności właściwej określono również powtarzalność procesu ładowania/rozładowania wyselekcjonowanych EDLC w zakresie 10000 cykli pracy.

Rysunki A15 oraz A16 (suplement) przedstawiają krzywe GCD zarejestrowane dla pierwszego oraz dziesięcioletniego cyklu pracy poszczególnych testowych komórek kondensatorowych. Przebieg krzywych zarejestrowanych zarówno dla EDLC odniesienia jak i urządzeń z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie chitozanu nie odbiega od standardowego opisanego w literaturze dla symetrycznego EDLC [147,210,226,227]. Wszystkie EDLC charakteryzują się też niewielkimi spadkami omowymi, które nie ulegają większym zmianom nawet po nawet po 10000 cykli GCD, a także dobrą odwracalnością procesu ładowania o czym świadczy jego czas trwania, który jest równy w przybliżeniu czasowi trwania procesu rozładowania. Natomiast o dobrej powtarzalności procesu ładowania/rozładowania na przestrzeni wielu tysięcy cykli pracy świadczy nakładanie się krzywych dla pierwszego i dziesięcioletniego cyklu pracy [210,278].

Retencję pojemności poszczególnych EDLC przedstawiono na rysunku 107. Analizując ogólny przebieg zależności dla kondensatora odniesienia z komercyjnym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A") można zauważyć, iż w tym przypadku wraz ze zwiększającą się liczbą cykli pracy spada pojemność właściwa urządzenia, co jest często obserwowanym zjawiskiem w przypadku EDLC. Niemniej jednak pojemność właściwa obliczona z krzywej rozładowania 10000 cyklu wyniosła dla tej komórki kondensatorowej 105 F g<sup>-1</sup>.



**Rysunek 107.** Porównanie stabilności cyklicznej na przestrzeni 10000 cykli pracy ładowania/rozładowania ( $1 \text{ A g}^{-1}$ ;  $0 - 0,8 \text{ V}$ ) dla EDLC odniesienia z elektrolitem hydrożelowym na bazie niemodyfikowanej membrany chitozanowej oraz z separatorem Whatman GF/A, a także z elektrolitami na bazie modyfikowanych membran chitozanowych.

Dalsza analiza wskazuje, iż zastosowanie w EDLC elektrolitów hydrożelowych na bazie chitozanu poprawia stabilność cykliczną urządzeń, co jest świetnie obserwowane w przypadku kondensatora z niemodyfikowaną membraną chitozanową (CS"), gdzie pojemność dla pierwszego i dziesięcioletniego cyklu są sobie równe ( $101 \text{ F g}^{-1}$ ). Obserwując zmieniające się wartości pojemności właściwej na przestrzeni wielu tysięcy cykli pracy można zauważyć, że przy zastosowanych warunkach eksperymentu, wszystkie EDLC z elektrolitami hydrożelowymi na bazie modyfikowanych membran chitozanowych wykazują wyższą wartość tego parametru niż EDLC CS". Oznacza to, że wszystkie zastosowane w tym etapie warianty modyfikacji membran chitozanowych wpływają korzystnie na charakterystykę elektrochemiczną testowej komórki kondensatorowej, co więcej dzięki niebywałej stabilności cyklicznej EDLC z membranami modyfikowanymi aldehydem glutarowym, czy dialdehydem ftalowym przewyższają wartościami pojemności właściwej nawet próbę odniesienia Whatman GF/A".

Opierając się na wartościach pojemności właściwej wyznaczonej z krzywej rozładowania dziesięcioletniego cyklu, można wskazać kondensatory 0,5 DAF" ( $107 \text{ F g}^{-1}$ ) i 6,5 AG" ( $106 \text{ F g}^{-1}$ ) jako te o najlepszej charakterystyce elektrochemicznej.

Natomiast najmniejszy wpływ na parametry kondensatora w odniesieniu do próby CS" miały modyfikacje membran które zastosowano w EDLC 10,5 ECH" (102 F g<sup>-1</sup>) i 4,5 Alg" (103 F g<sup>-1</sup>). Wartości pojemności właściwej dla pozostałych EDLC były zbliżone i wyniosły odpowiednio: 103 F g<sup>-1</sup> dla 4,5 GL", 104 F g<sup>-1</sup> dla 2,5 KT" oraz 104 F g<sup>-1</sup> dla 4,5 FA".

Wyznaczone w tym etapie badań wartości pojemności właściwej po raz kolejny wskazują, iż na osiągi EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie chitozanu ma wpływ nie tylko wartość przewodnictwa właściwego zastosowanego materiału, ale również jego ograniczona zdolność do pęcznienia (rozdział 5.2.4.). Natomiast pod względem polepszenia osiąarów EDLC w ujęciu cykliczności pracy najlepszą do stosowania grupą modyfikatorów chitozanu okazują się aldehydy, które zdecydowanie redukują elekt pęcznienia membran chitozanowych i jednocześnie pozwalają na zachowanie relatywnie wysokiego przewodnictwa właściwego hydrożelu. Niemniej jednak również hydrożele modyfikowane alginianem sodu czy epichlorohydryną mają pozytywny wpływ na pojemność właściwą EDLC, a przy tym w przeciwieństwie do modyfikacji aldehydami ich zastosowanie nie powoduje znacznego podwyższenia oporów wewnętrznych urządzenia tak jak ma to miejsce w przypadku elektrolitów na bazie membran chitozanowych modyfikowanych aldehydami (rozdział 5.4.1).

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Celem niniejszej pracy doktorskiej było wykazanie skuteczności metod modyfikacji membran chitozanowych oraz określenie wpływu rodzaju modyfikatora i jego ilości na wybrane właściwości fizykochemiczne tychże materiałów. Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Preparatyka modyfikowanych membran chitozanowych zaproponowaną w toku badań metodą zmieszania wodnych roztworów chitozanu oraz modyfikatora, a następnie odparowania rozpuszczalnika, okazała się być skutecznym podejściem dzięki któremu uzyskano jednolite materiały chitozanowe charakteryzujące się różnym stężeniem czynnika modyfikującego w matrycy polimerowej.
2. Wpływ czynnika modyfikującego na budowę chemiczną łańcuchów chitozanowych określono za pomocą analizy spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) której wyniki potwierdziły, że brak jest znaczącego wpływu dodatku modyfikującego na przebieg widma FTIR (wyjątek modyfikacje kwasem taninowym). Tak więc nawet w przypadku najwyższego stężenia czynnika modyfikującego w membranie chitozanowej, naturalny polikationowy charakter łańcuchów polimerowych chitozanu zostaje zachowany. Biorąc pod uwagę, iż nieprzereagowane grupy aminowe po sprotonowaniu mogą brać udział w procesie przewodzenia jonów, efekt ten jest niezwykle pożądanym w kontekście wykorzystania membrany chitozanowej jako matrycy elektrolitu hydrożelowego.
3. Wpływ czynnika modyfikującego na swobodną energię powierzchniową membran (SEP) wyznaczono przy pomocy pomiarów kąta zwilżania. Zwiększenie ilościowego dodatku modyfikatora powoduje z reguły obniżenie SEP membrany i przesunięcie charakteru jej powierzchni w kierunku hydrofobowości. Modyfikowanie membran czynnikami reagującymi z grupami aminowymi chitozanu prowadzi do wyraźnego zmniejszenia udziału składowej polarnej w całkowitej wartości SEP, natomiast odwrotny efekt można uzyskać przez wprowadzenie w strukturę membrany substancji o charakterze polianionowym. Wszystko to wskazuje, iż przez dobór odpowiedniego czynnika modyfikującego jak i jego stężenia w membranie chitozanowej możliwe jest uzyskanie materiałów o specyficznych właściwościach powierzchniowych dopasowanych do wymagań stawianych w obszarach ich potencjalnego zastosowania.

4. Całościowa analiza stopnia pęcznienia modyfikowanych membran chitozanowych w 2M wodnym roztworze  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ukazuje, iż rodzaj oddziaływań jakie tworzy cząsteczka modyfikatora z łańcuchami polimerowymi chitozanu ma duże przełożenie na skuteczność ograniczenia procesu pęcznienia. Niemniej ważnym elementem wpływającym na ograniczenie pęcznienia membran chitozanowych jest ich swobodna energia powierzchniowa, a szczególnie wpływ jej składowej polarnej na ten proces. Wyraźnie widoczna zależność pomiędzy zmianą polarnej części SEP a pęcznieniem jest szczególnie dobrze zarysowana w przypadku modyfikacji glioksalem (GL) oraz alginianem sodu (Alg). Wyznaczone wartości równowagowego stopnia pęcznienia (EDS) dla skrajnych stężeń modyfikatorów wskazują, że dla poszczególnych związków występują różnice w dynamice procesu pęcznienia w zależności od ich zawartości w membranie. Dlatego nie można jednoznacznie wskazać najbardziej lub najmniej ograniczającego procesu pęcznienia modyfikatora chitozanu, a jedynie porównać ich skuteczność przy takim samym stężeniu. Rozpatrując w ten sposób próby o najniższych stężeniach można wskazać modyfikację dialdehydem ftalowym jako najskuteczniejszą (EDS dla 0,5 DAF równe 112 %).
5. Modyfikacja membran chitozanowych powoduje spadek wartości przewodności elektrolitycznej wytworzonych z nich hydrożeli w porównaniu do próby odniesienia z niemodyfikowaną membraną chitozanową. Jednocześnie nawet hydrożele wytworzone na bazie modyfikowanych membran chitozanowych, charakteryzujących się niskimi wartościami równowagowego stopnia pęcznienia wykazują właściwości przewodzące.
6. Technikę dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystano w celu zbadania struktury krystalicznej wybranych zmodyfikowanych membran chitozanowych. Okazuje się, że rozpuszczenie chitozanu oraz przetworzenie go w formę membrany i modyfikacja dowolnym czynnikiem ma ogromny wpływ na strukturę krystaliczną tego polimeru, w której to w wyniku zniszczenia i częściowej odbudowy sieci wiązań wodorowych znacznej redukcji ulega stopień krystaliczności, a faza amorficzna zyskuje dominujący charakter.
7. Analiza obrazów ze skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) powierzchni oraz warstwowej struktury wewnętrznej modyfikowanych membran chitozanowych jednoznacznie wskazuje, iż wszystkie wykorzystane czynniki modyfikujące charakteryzują się dobrą kompatybilnością z matrycą chitozanową i zastosowane

w odpowiednich stężeniach pozwalają na formowanie jednolitych filmów chitozanowych. Ponadto wykorzystując odpowiedni modyfikator możliwy jest wpływ na warstwową strukturę membran chitozanowych, a w szczególności na odległości pomiędzy poszczególnymi płaszczyznami oraz ich uporządkowanie przestrzenne.

8. Uogólniając wyniki przeprowadzonych badań techniką mikroskopii sił atomowych (AFM), można stwierdzić, iż rodzaj czynnika modyfikującego może mieć istotny wpływ na podatność danej membrany na odkształcenia. Analizując właściwości nanomechaniczne okazuje się, iż wszystkie modyfikowane membrany charakteryzują się wyższą niż próba odniesienia wartością modułu Younga, co świadczy o zmniejszeniu w wyniku modyfikacji ich podatności na odkształcenie i zwiększeniu sztywności. Najwyższą wartość stałej sprężystości wzdłużnej zarejestrowano dla membrany modyfikowanej alginianem sodu (4,5 Alg).
9. W celu zbadania wpływu modyfikacji membran chitozanowych na ich właściwości elektrochemiczne, wytworzono z nich pseudostałe elektrolity polimerowe i zastosowano jako komponent w kondensatorze podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC). W wyniku wstępnej charakterystyki elektrochemicznej wykonano testy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), woltamperometrii cyklicznej (CV) i galwanostatycznego ładowania/rozładowania (GCD) które ujawniły, iż większość EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie chitozanu wykazuje wysoką i zbliżoną do prób odniesienia pojemność właściwą oraz dobrą stabilność cykliczną. Jednakże nie zaobserwowano jednoznacznej dominacji jednej tylko formy modyfikacji pod względem poprawy osiągnięć urządzenia. W związku z tym dalszej szczegółowej analizie strukturalnej oraz elektrochemicznej poddano niektóre z wariantów modyfikowanych membran chitozanowych, eliminując zmienną w postaci stężenia czynnika modyfikującego w matrycy polisacharydowej.
10. Na podstawie badań GCD wykonanych w ramach rozszerzonej charakterystyki elektrochemicznej wybranych komórek EDLC można zauważyć, iż wartość pojemności właściwej na przestrzeni wielu tysięcy cykli pracy wyznaczona dla wszystkich EDLC z elektrolitami hydrożelowymi na bazie modyfikowanych membran chitozanowych jest wyższa niż dla EDLC z niemodyfikowaną membraną chitozanową. Oznacza to, że wszystkie zastosowane w tym etapie warianty modyfikacji membran chitozanowych wpływają korzystnie na charakterystykę elektrochemiczną testowej komórki kondensatorowej, co więcej dzięki niebywałej



stabilności cyklicznej EDLC z membranami modyfikowanymi aldehydem glutarowym, czy dialdehydem ftalowym przewyższają wartościami pojemności właściwej nawet próbę odniesienia z komercyjnym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A).

11. Wyznaczone wartości pojemności właściwej wskazują, iż na osiągi EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie chitozanu ma wpływ nie tylko wartość przewodnictwa właściwego zastosowanego materiału, ale również jego ograniczona zdolność do pęcznienia. Natomiast pod względem polepszenia osiągnięć EDLC w ujęciu cykliczności pracy najlepszą do stosowania grupą modyfikatorów chitozanu okazują się aldehydy, które zdecydowanie redukują elektropęcznienie membran chitozanowych i jednocześnie pozwalają na zachowanie relatywnie wysokiego przewodnictwa właściwego hydrożelu.

## LITERATURA

- [1] Caffall K. H., Mohnen D. 2009. The structure, function, and biosynthesis of plant cell wall pectic polysaccharides. *Carbohydr. Res.* 344: 1879–1900.
- [2] Vu B., Chen M., Crawford R., Ivanova E. 2009. Bacterial Extracellular Polysaccharides Involved in Biofilm Formation. *Molecules* 14: 2535–2554.
- [3] Dourou M., Mizerakis P., Papanikolaou S., Aggelis G. 2017. Storage lipid and polysaccharide metabolism in *Yarrowia lipolytica* and *Umbelopsis isabellina*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 101: 7213–7226.
- [4] Abedini F., Ebrahimi M., Roozbehani A. H., Domb A. J., Hosseinkhani H. 2018. Overview on natural hydrophilic polysaccharide polymers in drug delivery. *Polym. Adv. Technol.* 29: 2564–2573.
- [5] Heinze T. (red). 2005. *Polysaccharides I*. Springer Berlin Heidelberg.
- [6] Stick V. R. 2001 *Carbohydrates. The Sweet Molecules of Life*. Elsevier.
- [7] Chruścik A., Kauter K., Windus L., Whiteside E. 2021 *Fundamentals of Anatomy and Physiology*. University of Southern Queensland.
- [8] Seidi F., Jenjob R., Phakkeeree T., Crespy D. 2018. Saccharides, oligosaccharides, and polysaccharides nanoparticles for biomedical applications. *J. Control. Release* 284: 188–212.
- [9] Lovegrove A., Edwards C. H., De Noni I., Patel H., El S. N., Grassby T., Zielke C., Ulmius M., Nilsson L., Butterworth P. J., Ellis P. R., Shewry P. R. 2015. Role of polysaccharides in food, digestion, and health. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 57: 237–253.
- [10] Radziuk J., Pye S. 2001. Hepatic glucose uptake, gluconeogenesis and the regulation of glycogen synthesis. *Diabetes Metab. Res. Rev.* 17: 250–272.
- [11] McFarlane H. E., Döring A., Persson S. 2014. The Cell Biology of Cellulose Synthesis. *Annu. Rev. Plant Biol.* 65: 69–94.
- [12] Tsekos I. 1999. The sites of cellulose synthesis in algae: Diversity and evolution of cellulose-synthesizing enzyme complexes. *J. Phycol.* 35: 635–655.
- [13] Merzendorfer H. 2011. The cellular basis of chitin synthesis in fungi and insects: Common principles and differences. *Eur. J. Cell Biol.* 90: 759–769.
- [14] Cannon R. E., Anderson S. M. 1991. Biogenesis of Bacterial Cellulose. *Crit. Rev. Microbiol.* 17: 435–447.
- [15] Mohammed A. S. A., Naveed M., Jost N. 2021. Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities). *J. Polym. Environ.*
- [16] Somerville C. 2006. Cellulose Synthesis in Higher Plants. *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.* 22: 53–78.
- [17] Steinfeld L., Vafaei A., Rösner J., Merzendorfer H. 2019. Chitin Prevalence and Function in Bacteria, Fungi and Protists. *Adv. Exp. Med. Biol.* 19–59.
- [18] Maeda N. 2010. Structural Variation of Chondroitin Sulfate and Its Roles in the Central Nervous System. *CNSAMC* 10: 22–31.
- [19] Peysselon F., Ricard-Blum S. 2014. Heparin–protein interactions: From affinity and kinetics to biological roles. Application to an interaction network regulating angiogenesis. *Matrix Biol.* 35: 73–81.
- [20] Liu Z., Jiao Y., Wang Y., Zhou C., Zhang Z. 2008. Polysaccharides-based nanoparticles as drug delivery systems. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60: 1650–1662.
- [21] Bernaerts T. M. M., Gheysen L., Foubert I., Hendrickx M. E., Van Loey A. M. 2019. The potential of microalgae and their biopolymers as structuring ingredients in food: A review. *Biotechnol. Adv.* 37: 107419.

- [22] Musarurwa H., Tavengwa N. T. 2022. Application of polysaccharide-based metal organic framework membranes in separation science. *Carbohydr. Polym.* 275: 118743.
- [23] Rinaudo M. 2008. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. *Polym. Int.* 57: 397–430.
- [24] Pillai C. K. S., Paul W., Sharma C. P. 2009. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progr. Polym. Sci.* 34: 641–678.
- [25] Lee K. Y., Mooney D. J. 2012. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progr. Polym. Sci.* 37: 106–126.
- [26] Miguel S. P., Moreira A. F., Correia I. J. 2019. Chitosan based-asymmetric membranes for wound healing: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 127: 460–475.
- [27] Nilsen-Nygaard J., Strand S., Vårum K., Draget K., Nordgård C. 2015. Chitosan: Gels and Interfacial Properties. *Polymers* 7: 552–579.
- [28] Bhattarai N., Gunn J., Zhang M. 2010. Chitosan-based hydrogels for controlled, localized drug delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 62: 83–99.
- [29] Kalantari K., Afifi A. M., Jahangirian H., Webster T. J. 2019. Biomedical applications of chitosan electrospun nanofibers as a green polymer – Review. *Carbohydr. Polym.* 207: 588–600.
- [30] Qu B., Luo Y. 2020. Chitosan-based hydrogel beads: Preparations, modifications and applications in food and agriculture sectors – A review. *Int. J. Biol. Macromol.* 152: 437–448.
- [31] Hernandez-Patlan D., Solis-Cruz B., Cano-Vega M. A., Beyssac E., Garrait G., Hernandez-Velasco X., Lopez-Arellano R., Tellez G., Rivera-Rodriguez G. R. 2018. Development of Chitosan and Alginate Nanocapsules to Increase the Solubility, Permeability and Stability of Curcumin. *J. Pharm. Innov.* 14: 132–140.
- [32] Sharifi-Rad J., Quispe C., Butnariu M., Rotariu L. S., Sytar O., Sestito S., Rapposelli S., Akram M., Iqbal M., Krishna A., Kumar N. V. A., Braga S. S., Cardoso S. M., Jafarnik K., Ekiert H., Cruz-Martins N., Szopa A., Villagran M., Mardones L., Martorell M., Docea A. O., Calina D. 2021. Chitosan nanoparticles as a promising tool in nanomedicine with particular emphasis on oncological treatment. *Cancer Cell Int.* 21: 318.
- [33] Melia C. D., Timmins P. 2014. Natural Polysaccharides in Hydrophilic Matrices. *Hydrophilic Matrix Tablets for Oral Controlled Release* 87–122.
- [34] Shen X., Shamshina J. L., Berton P., Gurau G., Rogers R. D. 2016. Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications. *Green Chem.* 18: 53–75.
- [35] Koc F. E., Altıncekic T. G. 2020. Investigation of gelatin/chitosan as potential biodegradable polymer films on swelling behavior and methylene blue release kinetics. *Polym. Bull.* 78: 3383–3398.
- [36] Stephen A. M., Phillips G. O. (red). 2006. *Food Polysaccharides and Their Applications*. CRC Press, Boca Raton.
- [37] Phillips G., Williams P. (red). 2009. *Handbook of Hydrocolloids*. Woodhead Publishing.
- [38] Nowacki K., Galiński M., Stępnia I. 2019. Synthesis and characterization of modified chitosan membranes for applications in electrochemical capacitor. *Electrochim. Acta* 320: 134632.
- [39] Kasprzak D., Galiński M. 2021. DMSO as an auxiliary solvent in the fabrication of homogeneous chitin-based films obtaining from an ionic liquid process. *Eur. Polym. J.* 158: 110681.
- [40] Mutwil M., Debolt S., Persson S. 2008. Cellulose synthesis: a complex complex. *Curr. Opin. Plant Biol.* 11: 252–257.
- [41] Klemm D., Heublein B., Fink H.-P., Bohn A. 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44: 3358–3393.
- [42] Maleki S. S., Mohammadi K., Ji K. 2016. Characterization of Cellulose Synthesis in Plant Cells. *Sci. World J.* 2016: 1–8.

- [43] El Achaby M., Kassab Z., Aboulkas A., Gaillard C., Barakat A. 2018. Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites. *Int. J. Biol. Macromol.* 106: 681–691.
- [44] Pylkkänen R., Mohammadi P., Arola S., de Ruijter J. C., Sunagawa N., Igarashi K., Penttilä M. 2020. In Vitro Synthesis and Self-Assembly of Cellulose II Nanofibrils Catalyzed by the Reverse Reaction of *Clostridium thermocellum* Cellodextrin Phosphorylase. *Biomacromolecules* 21: 4355–4364.
- [45] Tajima H., Penttilä P. A., Imai T., Yamamoto K., Yuguchi Y. 2019. Observation of in vitro cellulose synthesis by bacterial cellulose synthase with time-resolved small angle X-ray scattering. *Int. J. Biol. Macromol.* 130: 765–777.
- [46] Abdul Khalil H. P. S., Davoudpour Y., Islam Md. N., Mustapha A., Sudesh K., Dungani R., Jawaid M. 2014. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydr. Polym.* 99: 649–665.
- [47] Johar N., Ahmad I., Dufresne A. 2012. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Ind. Crops Prod.* 37: 93–99.
- [48] Lin S.-P., Loira Calvar I., Catchmark J. M., Liu J.-R., Demirci A., Cheng K.-C. 2013. Biosynthesis, production and applications of bacterial cellulose. *Cellulose* 20: 2191–2219.
- [49] Taylor N. G. 2008. Cellulose biosynthesis and deposition in higher plants. *New Phytol.* 178: 239–252.
- [50] Kovalenko V. I. 2010. Crystalline cellulose: structure and hydrogen bonds. *Russ. Chem. Rev.* 79: 231–241.
- [51] Liebert T. F., Heinze T. J., Edgar Kevin J. (red). 2010. *Cellulose Solvents For Analysis, Shaping and Chemical Modification*. American Chemical Society.
- [52] Östlund Å., Lundberg D., Nordstierna L., Holmberg K., Nydén M. 2009. Dissolution and Gelation of Cellulose in TBAF/DMSO Solutions: The Roles of Fluoride Ions and Water. *Biomacromolecules* 10: 2401–2407.
- [53] Sayyed A. J., Deshmukh N. A., Pinjari D. V. 2019. A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell. *Cellulose* 26: 2913–2940.
- [54] Yuan Z., Zhang J., Jiang A., Lv W., Wang Y., Geng H., Wang J., Qin M. 2015. Fabrication of cellulose self-assemblies and high-strength ordered cellulose films. *Carbohydr. Polym.* 117: 414–421.
- [55] Zhang J., Wu J., Yu J., Zhang X., He J., Zhang J. 2017. Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: state of the art and future trends. *Mater. Chem. Front.* 1: 1273–1290.
- [56] Zugenmaier P. 2008. *Crystalline Cellulose and Derivatives*. Springer Berlin Heidelberg.
- [57] Onofrei M. D., Dobos A. M., Dunca S., Ioanid E. G., Ioan S. 2015. Biocidal activity of cellulose materials for medical implants. *J. Appl. Polym. Sci.* 132: 14932.
- [58] Czaja N., Domka F. 2007. Badania nad wykorzystaniem bakterii glebowych *Bacillus licheniformis* oraz bakterii osadu czynnego w procesie biodegradacji celulozy i folii zawierających celulozę. *Polimery* 52: 210–216
- [59] Kasprzak D., Galiński M. 2021. Chitin and chitin-cellulose composite hydrogels prepared by ionic liquid-based process as the novel electrolytes for electrochemical capacitors. *J. Solid State Electrochem.* 25: 2549–2563.
- [60] Machałowski T., Wysokowski M., Żółtowska-Aksamitowska S., Bechmann N., Binnewerg B., Schubert M., Guan K., Bornstein S. R., Czaczyk K., Pokrovsky O., Kraft M., Bertau M., Schimpf C., Rafaja D., Tsurkan M., Galli R., Meissner H., Petrenko I., Fursov A., Voronkina A., Figlerowicz M., Joseph Y., Jesionowski T., Ehrlich H. 2019. Spider Chitin. The biomimetic potential and applications of *Caribena versicolor* tubular chitin. *Carbohydr. Polym.* 226: 115301.
- [61] Bo M., Bavestrello G., Kurek D., Paasch S., Brunner E., Born R., Galli R., Stelling A. L., Sivkov V. N., Petrova O. V., Vyalikh D., Kummer K., Molodtsov S. L., Nowak D., Nowak J., Ehrlich H. 2012.

- Isolation and identification of chitin in the black coral *Parantipathes larix* (Anthozoa: Cnidaria). *Int. J. Biol. Macromol.* 51: 129–137.
- [62] Čadež V., Šegota S., Sondi I., Lyons D. M., Saha P., Saha N., Sikirić M. D. 2018. Calcium phosphate and calcium carbonate mineralization of bioinspired hydrogels based on  $\beta$ -chitin isolated from biomineral of the common cuttlefish (*Sepia officinalis*, L.). *J. Polym. Res.* 25.
- [63] Ehrlich H., Bazhenov V. V., Debitus C., de Voogd N., Galli R., Tsurkan M. V., Wysokowski M., Meissner H., Bulut E., Kaya M., Jesionowski T. 2017. Isolation and identification of chitin from heavy mineralized skeleton of *Suberea clavata* (Verongida: Demospongiae: Porifera) marine demosponge. *Int. J. Biol. Macromol.* 104: 1706–1712.
- [64] Cohen E. 2001. Chitin synthesis and inhibition: a revisit. *Pest. Manag. Sci.* 57: 946–950.
- [65] Kameda T., Miyazawa M., Ono H., Yoshida M. 2005. Hydrogen Bonding Structure and Stability of  $\alpha$ -Chitin Studied by  $^{13}\text{C}$  Solid-State NMR. *Macromol. Biosci.* 5: 103–106.
- [66] Mohan K., Muralisankar T., Jayakumar R., Rajeevgandhi C. 2021. A study on structural comparisons of  $\alpha$ -chitin extracted from marine crustacean shell waste. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2: 100037.
- [67] Austin P. R. 1984. Chitin Solvents and Solubility. *Chitin, Chitosan, and Related Enzymes* 227–237.
- [68] Ono Y., Ishida T., Soeta H., Saito T., Isogai A. 2015. Reliable  $dn/dc$  Values of Cellulose, Chitin, and Cellulose Triacetate Dissolved in  $\text{LiCl}/\text{N,N}$ -Dimethylacetamide for Molecular Mass Analysis. *Biomacromolecules* 17: 192–199.
- [69] de Vasconcelos C. L., Bezerril P. M., Pereira M. R., Ginani M. F., Fonseca J. L. C. 2011. Viscosity–temperature behavior of chitin solutions using lithium chloride/DMA as solvent. *Carbohydr. Res.* 346: 614–618.
- [70] Zhong Y., Cai J., Zhang L.-N. 2020. A Review of Chitin Solvents and Their Dissolution Mechanisms. *Chin. J. Polym. Sci.* 38: 1047–1060.
- [71] Nagasawa K., Tanoura N. 1972. Reaction between Carbohydrates and Sulfuric Acid. III. Depolymerization and Sulfation of Chitosan by Sulfuric Acid. *Chem. Pharm. Bull.* 20: 157–162.
- [72] Wu T., Wang G., Gao C., Chen Z., Feng L., Wang P., Zeng X., Wu Z. 2015. Phosphoric acid-based preparing of chitin nanofibers and nanospheres. *Cellulose* 23: 477–491.
- [73] Margoutidis G., Johns M. A., Kerton F. M. 2021. Dissolution studies of  $\alpha$ -chitin fibers in freezing  $\text{NaOH}(\text{aq})$ . *Cellulose* 28: 1885–1891.
- [74] Xu H., Fang Z., Tian W., Wang Y., Ye Q., Zhang L., Cai J. 2018. Green Fabrication of Amphiphilic Quaternized  $\beta$ -Chitin Derivatives with Excellent Biocompatibility and Antibacterial Activities for Wound Healing. *Adv. Mater.* 30: 1801100.
- [75] Uto T., Idenoue S., Yamamoto K., Kadokawa J. 2018. Understanding dissolution process of chitin crystal in ionic liquids: theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20: 20669–20677.
- [76] Shamshina J. L. 2019. Chitin in ionic liquids: historical insights into the polymer’s dissolution and isolation. A review. *Green Chem.* 21: 3974–3993.
- [77] Sharma M., Mukesh C., Mondal D., Prasad K. 2013. Dissolution of  $\alpha$ -chitin in deep eutectic solvents. *RSC Adv.* 3: 18149.
- [78] Kapadnis G., Dey A., Dandekar P., Jain R. 2019. Effect of degree of deacetylation on solubility of low-molecular-weight chitosan produced via enzymatic breakdown of chitosan. *Polym. Int.* 68: 1054–1063.
- [79] D’Hondt E., Soetemans L., Bastiaens L., Maesen M., Jespers V., Van den Bosch B., Voorspoels S., Elst K. 2020. Simplified determination of the content and average degree of acetylation of chitin in crude black soldier fly larvae samples. *Carbohydr. Res.* 488: 107899.
- [80] Roberts G. A. F. 1992. *Chitin Chemistry*. Macmillan Education UK.

- [81] Arrouze F., Desbrieres J., Lidrissi Hassani S., Tolaimate A. 2020. Investigation of  $\beta$ -chitin extracted from cuttlefish: comparison with squid  $\beta$ -chitin. *Polym. Bull.* 78: 7219–7239.
- [82] Mucha M. 2010. Chitozan. Wszechstronny polimer ze źródeł odnawialnych. WNT, Warszawa.
- [83] Roy J. C., Salaün F., Giraud S., Ferri A., Chen G., Guan J. 2017. Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms. *Solubility of Polysaccharides*. IntechOpen.
- [84] Khor E. 2001. Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise. Elsevier.
- [85] Atkins E. 1985. Conformations in polysaccharides and complex carbohydrates. *J. Biosci.* 8: 375–387.
- [86] Sikorski P., Hori R., Wada M. 2009. Revisit of  $\alpha$ -Chitin Crystal Structure Using High Resolution X-ray Diffraction Data. *Biomacromolecules* 10: 1100–1105.
- [87] Nishiyama Y., Noishiki Y., Wada M. 2011. X-ray Structure of Anhydrous  $\beta$ -Chitin at 1 Å Resolution. *Macromolecules* 44: 950–957.
- [88] Jang M.-K., Kong B.-G., Jeong Y.-I., Lee C. H., Nah J.-W. 2004. Physicochemical characterization of  $\alpha$ -chitin,  $\beta$ -chitin, and  $\gamma$ -chitin separated from natural resources. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 42: 3423–3432.
- [89] Kaya M., Baublys V., Šatkauskienė I., Akyuz B., Bulut E., Tubelytė V. 2015. First chitin extraction from *Plumatella repens* (Bryozoa) with comparison to chitins of insect and fungal origin. *Int. J. Biol. Macromol.* 79: 126–132.
- [90] Ramírez-Wong D. G., Ramírez-Cardona M., Sánchez-Leija R. J., Rugerio A., Mauricio-Sánchez R. A., Hernández-Landaverde M. A., Carranza A., Pojman J. A., Garay-Tapia A. M., Prokhorov E., Mota-Morales J. D., Luna-Bárceñas G. 2016. Sustainable-solvent-induced polymorphism in chitin films. *Green Chem.* 18: 4303–4311.
- [91] Shushizadeh M. R., Pour E. M., Zare A., Lashkari Z. 2015. Persian gulf  $\beta$ -chitin extraction from *sepia pharaonis* sp. cuttlebone and preparation of its derivatives. *Bioact. Carbohydr. Diet. Fibre* 6: 133–142.
- [92] Rinaudo M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progr. Polym. Sci.* 31: 603–632.
- [93] Kaya M., Mujtaba M., Ehrlich H., Salaberria A. M., Baran T., Amemiya C. T., Galli R., Akyuz L., Sargin I., Labidi J. 2017. On chemistry of  $\gamma$ -chitin. *Carbohydr. Polym.* 176: 177–186.
- [94] Abudula T., Gauthaman K., Mostafavi A., Alshahrie A., Salah N., Morganti P., Chianese A., Tamayol A., Memic A. 2020. Sustainable drug release from polycaprolactone coated chitin-lignin gel fibrous scaffolds. *Sci. Rep.* 10: 20428.
- [95] Mutsenko V. V., Gryshkov O., Lauterboeck L., Rogulska O., Tarusin D. N., Bazhenov V. V., Schütz K., Brüggemeier S., Gossila E., Akkineni A. R., Meißner H., Lode A., Meschke S., Fromont J., Stelling A. L., Tabachnik K. R., Gelinsky M., Nikulin S., Rodin S., Tonevitsky A. G., Petrenko A. Y., Glasmacher B., Schupp P. J., Ehrlich H. 2017. Novel chitin scaffolds derived from marine sponge *Ianthella basta* for tissue engineering approaches based on human mesenchymal stromal cells: Biocompatibility and cryopreservation. *Int. J. Biol. Macromol.* 104: 1955–1965.
- [96] Sahraee S., Milani J. M., Ghanbarzadeh B., Hamishehkar H. 2017. Physicochemical and antifungal properties of bio-nanocomposite film based on gelatin-chitin nanoparticles. *Int. J. Biol. Macromol.* 97: 373–381.
- [97] Chakravarty J., Rabbi Md. F., Bach N., Chalivendra V., Yang C.-L., Brigham C. J. 2018. Fabrication of porous chitin membrane using ionic liquid and subsequent characterization and modelling studies. *Carbohydr. Polym.* 198: 443–451.
- [98] Wysokowski M., Nowacki K., Jaworski F., Niemczak M., Bartczak P., Sandomierski M., Piasecki A., Galiński M., Jesionowski T. 2022. Ionic liquid-assisted synthesis of chitin–ethylene glycol hydrogels as electrolyte membranes for sustainable electrochemical capacitors. *Sci. Rep.* 12: 8861.
- [99] Sakthivel R., Palanisamy S., Chen S.-M., Ramaraj S., Velusamy V., Yi-Fan P., Hall J. M., Ramaraj S. K. 2017. A robust nitrobenzene electrochemical sensor based on chitin hydrogel entrapped graphite composite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 80: 663–668.

- [100] Qin C., Lih., Xiao Q., Liu Y., Zhu J., Du Y. 2006. Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity. *Carbohydr. Polym.* 63: 367–374.
- [101] Kurita K., Kamiya M., Nishimura S.-I. 1991. Solubilization of a rigid polysaccharide: Controlled partial N-Acetylation of chitosan to develop solubility. *Carbohydr. Polym.* 16: 83–92.
- [102] Davydova V. N., Yermak I. M. 2018. The Conformation of Chitosan Molecules in Aqueous Solutions. *Biophysics* 63: 501–511.
- [103] Yadav M., Goswami P., Paritosh K., Kumar M., Pareek N., Vivekanand V. 2019. Seafood waste: a source for preparation of commercially employable chitin/chitosan materials. *Bioresour. Bioprocess.* 6: 8.
- [104] Younes I., Rinaudo M. 2015. Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications. *Mar. Drugs* 13: 1133–1174.
- [105] Hajji S., Younes I., Ghorbel-Bellaaj O., Hajji R., Rinaudo M., Nasri M., Jellouli K. 2014. Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources. *Int. J. Biol. Macromol.* 65: 298–306.
- [106] Ma J., Xin C., Tan C. 2015. Preparation, physicochemical and pharmaceutical characterization of chitosan from *Catharsius molossus* residue. *Int. J. Biol. Macromol.* 80: 547–556.
- [107] Soon C. Y., Tee Y. B., Tan C. H., Rosnita A. T., Khalina A. 2018. Extraction and physicochemical characterization of chitin and chitosan from *Zophobas morio* larvae in varying sodium hydroxide concentration. *Int. J. Biol. Macromol.* 108: 135–142.
- [108] El Knidri H., Dahmani J., Addaou A., Laajeb A., Lahsini A. 2019. Rapid and efficient extraction of chitin and chitosan for scale-up production: Effect of process parameters on deacetylation degree and molecular weight. *Int. J. Biol. Macromol.* 139: 1092–1102.
- [109] Kuprina E. E., Timofeeva K. G., Vodolazhskaya S. V. 2002. *Russ. J. Appl. Chem.* 75: 822–828.
- [110] Zhao Y., Park R.-D., Muzzarelli R. A. A. 2010. Chitin Deacetylases: Properties and Applications. *Mar. Drugs* 8: 24–46.
- [111] Hamer S. N., Cord-Landwehr S., Biarnés X., Planas A., Waegeman H., Moerschbacher B. M., Kolkenbrock S. 2015. Enzymatic production of defined chitosan oligomers with a specific pattern of acetylation using a combination of chitin oligosaccharide deacetylases. *Sci. Rep.* 5: 8716.
- [112] Zhang Q., Chen Y., Wei P., Zhong Y., Chen C., Cai J. 2021. Extremely strong and tough chitosan films mediated by unique hydrated chitosan crystal structures. *Mater. Today* 51: 27–38.
- [113] Weißpflog J., Vehlou D., Müller M., Kohn B., Scheler U., Boye S., Schwarz S. 2021. Characterization of chitosan with different degree of deacetylation and equal viscosity in dissolved and solid state – Insights by various complimentary methods. *Int. J. Biol. Macromol.* 171: 242–261.
- [114] Pérez-Álvarez L., Ruiz-Rubio L., Vilas-Vilela J. L. 2018. Determining the Deacetylation Degree of Chitosan: Opportunities To Learn Instrumental Techniques. *J. Chem. Educ.* 95: 1022–1028.
- [115] Aldila H., Asmar, Fabiani V. A., Dalimunthe D. Y., Irwanto R. 2020. The effect of deproteinization temperature and NaOH concentration on deacetylation step in optimizing extraction of chitosan from shrimp shells waste. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 599: 012003.
- [116] Pădurețu C.-C., Isopescu R., Rău I., Apetroaei M. R., Schröder V. 2019. Influence of the parameters of chitin deacetylation process on the chitosan obtained from crab shell waste. *Korean J. Chem. Eng.* 36: 1890–1899.
- [117] Heidari F., Razavi M., Bahrololoom M. E., Tahriri M., Rasoulianboroujeni M., Koturi H., Tayebi L. 2016. Preparation of natural chitosan from shrimp shell with different deacetylation degree. *Mater. Res. Innov.* 22: 177–181.
- [118] He X., Li K., Xing R., Liu S., Hu L., Li P. 2016. The production of fully deacetylated chitosan by compression method. *Egypt. J. Aquat. Res.* 42: 75–81.

- [119] Rinaudo M., Pavlov G., Desbrières J. 1999. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer* 40: 7029–7032.
- [120] Rinaudo M., Pavlov G., Desbrières J. 1999. Solubilization of Chitosan in Strong Acid Medium. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 5: 267–276.
- [121] Kubota N., Eguchi Y. 1997. Facile Preparation of Water-Soluble N-Acetylated Chitosan and Molecular Weight Dependence of Its Water-Solubility. *Polym. J.* 29: 123–127.
- [122] Aiba S. 1991. Studies on chitosan: 3. Evidence for the presence of random and block copolymer structures in partially N-acetylated chitosans. *Int. J. Biol. Macromol.* 13: 40–44.
- [123] Philippova O. E., Korchagina E. V., Volkov E. V., Smirnov V. A., Khokhlov A. R., Rinaudo M. 2012. Aggregation of some water-soluble derivatives of chitin in aqueous solutions: Role of the degree of acetylation and effect of hydrogen bond breaker. *Carbohydr. Polym.* 87: 687–694.
- [124] Mogilevskaya E. L., Akopova T. A., Zelenetskii A. N., Ozerin A. N. 2006. The crystal structure of chitin and chitosan. *Polym. Sci. Ser. A* 48: 116–123.
- [125] Ogawa K., Yui T., Okuyama K. 2004. Three D structures of chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.* 34: 1–8.
- [126] Okuyama K., Noguchi K., Miyazawa T., Yui T., Ogawa K. 1997. Molecular and Crystal Structure of Hydrated Chitosan. *Macromolecules* 30: 5849–5855.
- [127] Naito P.-K., Ogawa Y., Sawada D., Nishiyama Y., Iwata T., Wada M. 2016. X-ray crystal structure of anhydrous chitosan at atomic resolution. *Biopolymers* 105: 361–368.
- [128] Naito P.-K., Ogawa Y., Kimura S., Iwata T., Wada M. 2015. Crystal transition from hydrated chitosan and chitosan/monocarboxylic acid complex to anhydrous chitosan investigated by X-ray diffraction. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 53: 1065–1069.
- [129] Zhao S., Tao Z., Chen L., Han M., Zhao B., Tian X., Wang L., Meng F. 2020. An antifouling catechol/chitosan-modified polyvinylidene fluoride membrane for sustainable oil-in-water emulsions separation. *Front. Environ. Sci. Eng.* 15: 63.
- [130] Halakarni M., Mahto A., Aruchamy K., Mondal D., Nataraj S. K. 2021. Developing helical carbon functionalized chitosan-based loose nanofiltration membranes for selective separation and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 417: 127911.
- [131] Kołodziejewska M., Jankowska K., Klak M., Wszola M. 2021. Chitosan as an Underrated Polymer in Modern Tissue Engineering. *Nanomaterials* 11: 3019.
- [132] Schaffer J. V., Lupatini K. N., Machado B., Silva E. S., Ferracin R. J., Alves H. J. 2017. Parameters effect on proton conductivity to obtain chitosan membranes for use as electrolytes in PEMFC. *Int. J. Energy. Res.* 42: 1381–1385.
- [133] Altaf F., Batool R., Gill R., Shabir M. A., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Sabir A., Jacob K. I. 2020. Novel N-p-carboxy benzyl chitosan/poly (vinyl alcohol/functionalized zeolite mixed matrix membranes for DMFC applications. *Carbohydr. Polym.* 237: 116111.
- [134] Merle G., Wessling M., Nijmeijer K. 2011. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *J. Membr. Sci.* 377: 1–35.
- [135] Stepniak I., Galinski M., Nowacki K., Wysokowski M., Jakubowska P., Bazhenov V. V., Leisegang T., Ehrlich H., Jesionowski T. 2016. A novel chitosan/sponge chitin origin material as a membrane for supercapacitors – preparation and characterization. *RSC Adv.* 6: 4007–4013.
- [136] Aziz S. B., Brza M. A., Hamsan H. M., Kadir M. F. Z., Abdulwahid R. T. 2020. Electrochemical characteristics of solid state double-layer capacitor constructed from proton conducting chitosan-based polymer blend electrolytes. *Polym. Bull.* 78: 3149–3167.
- [137] Figiela M., Wysokowski M., Galinski M., Jesionowski T., Stepniak I. 2018. Synthesis and characterization of novel copper oxide-chitosan nanocomposites for non-enzymatic glucose sensing. *Sens. Actuators B: Chem.* 272: 296–307.



- [138] Suginta W., Khunkaewla P., Schulte A. 2013. Electrochemical Biosensor Applications of Polysaccharides Chitin and Chitosan. *Chem. Rev.* 113: 5458–5479.
- [139] Zia K. M., Zia F., Zuber M., Rehman S., Ahmad M. N. 2015. Alginate based polyurethanes: A review of recent advances and perspective. *Int. J. Biol. Macromol.* 79: 377–387.
- [140] Pawar S. N., Edgar K. J. 2012. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials* 33: 3279–3305.
- [141] Zhang L., Liu T., Chen N., Jia Y., Cai R., Theis W., Yang X., Xia Y., Yang D., Yao X. 2018. Scalable and controllable synthesis of atomic metal electrocatalysts assisted by an egg-box in alginate. *J. Mater. Chem. A* 6: 18417–18425.
- [142] Lee K. Y., Mooney D. J. 2012. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progr. Polym. Sci.* 37: 106–126.
- [143] Ashimova A., Yegorov S., Negmetzhanov B., Hortelano G. 2019. Cell Encapsulation Within Alginate Microcapsules: Immunological Challenges and Outlook. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 7: 380.
- [144] Shaari N., Kamarudin S. K. 2015. Chitosan and alginate types of bio-membrane in fuel cell application: An overview. *J. Power Sources* 289: 71–80.
- [145] You Y., Qu K., Shi C., Sun Z., Huang Z., Li J., Dong M., Guo Z. 2020. Binder-free CuS/ZnS/sodium alginate/rGO nanocomposite hydrogel electrodes for enhanced performance supercapacitors. *Int. J. Biol. Macromol.* 162: 310–319.
- [146] Li X., Fortunato M., Cardinale A. M., Sarapulova A., Njel C., Dsoke S. 2021. Electrochemical study on nickel aluminum layered double hydroxides as high-performance electrode material for lithium-ion batteries based on sodium alginate binder. *J. Solid State Electrochem.* 26: 49–61.
- [147] Soeda K., Yamagata M., Ishikawa M. 2015. Outstanding features of alginate-based gel electrolyte with ionic liquid for electric double layer capacitors. *J. Power Sources* 280: 565–572.
- [148] Khattab T. A., Fouda M. M. G., Abdelrahman M. S., Othman S. I., Bin-Jumah M., Alqaraawi M. A., Al Fassam H., Allam A. A. 2019. Co-encapsulation of enzyme and tricyanofuran hydrazone into alginate microcapsules incorporated onto cotton fabric as a biosensor for colorimetric recognition of urea. *React. Funct. Polym.* 142: 199–206.
- [149] Lin Y., Sun Y., Dai Y., Sun W., Zhu X., Liu H., Han R., Gao D., Luo C., Wang X. 2020. A “signal-on” chemiluminescence biosensor for thrombin detection based on DNA functionalized magnetic sodium alginate hydrogel and metalloporphyrinic metal-organic framework nanosheets. *Talanta* 207: 120300.
- [150] Gierszewska-Drużyńska M., Ostrowska-Czubenko J. 2015. Structural and Swelling Properties of Hydrogel Membranes Based on Chitosan Crosslinked with Glutaraldehyde and Sodium Tripolyphosphate. *PCACD XX*: 43–53.
- [151] Ostrowska-Czubenko J., Gierszewska M., Pieróg M. 2015. pH-responsive hydrogel membranes based on modified chitosan: water transport and kinetics of swelling. *J. Polym. Res.* 22: 153.
- [152] Douglass E. F., Avci H., Boy R., Rojas O. J., Kotek R. 2017. A Review of Cellulose and Cellulose Blends for Preparation of Bio-derived and Conventional Membranes, Nanostructured Thin Films, and Composites. *Polym. Rev.* 58: 102–163.
- [153] Li X., Li H.-C., You T.-T., Wu Y.-Y., Ramaswamy S., Xu F. 2019. Fabrication of regenerated cellulose membranes with high tensile strength and antibacterial property via surface amination. *Ind. Crops Prod.* 140: 111603.
- [154] Barroso T., Temtem M., Hussain A., Aguiar-Ricardo A., Roque A. C. A. 2010. Preparation and characterization of a cellulose affinity membrane for human immunoglobulin G (IgG) purification. *J. Membr. Sci.* 348: 224–230.
- [155] Huang Y.-C., Huang K.-Y., Yang B.-Y., Ko C.-H., Huang H.-M. 2016. Fabrication of Novel Hydrogel with Berberine-Enriched Carboxymethylcellulose and Hyaluronic Acid as an Anti-Inflammatory Barrier Membrane. *BioMed Res. Int.* 2016: 1–9.

- [156] Sivasankari S., Kalaivizhi R., Gowriboyan N., Ganesh M. R., Shazia Anjum M. 2021. Hydroxyapatite integrated with cellulose acetate/polyetherimide composite membrane for biomedical applications. *Polym. Compos.* 42: 5512–5526.
- [157] Zhang K., Li Z., Kang W., Deng N., Yan J., Ju J., Liu Y., Cheng B. 2018. Preparation and characterization of tree-like cellulose nanofiber membranes via the electrospinning method. *Carbohydr. Polym.* 183: 62–69.
- [158] Weng R., Tian F., Huang X., Ni L., Xi B. 2021. Preparation of cellulose nanofiltration membranes and their removal of typical pollutants from drinking water. *Water Supply* 21: 4355–4368.
- [159] Liu Y., Xu S., Jing M., Wei Y., Deng H., Fu Q. 2019. Preparation of high-performance cellulose composite membranes from LiOH/urea solvent system. *Nanocomposites* 5: 49–60.
- [160] Peng H., Wang S., Xu H., Dai G. 2017. Preparations, properties, and formation mechanism of novel cellulose hydrogel membrane based on ionic liquid. *J. Appl. Polym. Sci.* 135: 45488.
- [161] Peng H., Wang S., Xu H., Hao X. 2017. Preparation, properties and formation mechanism of cellulose/polyvinyl alcohol bio-composite hydrogel membranes. *New J. Chem.* 41: 6564–6573.
- [162] Zhijiang C., Ping X., Cong Z., Tingting Z., Jie G., Kongyin Z. 2018. Preparation and characterization of a bi-layered nano-filtration membrane from a chitosan hydrogel and bacterial cellulose nanofiber for dye removal. *Cellulose* 25: 5123–5137.
- [163] Lee K. Y., Jeong L., Kang Y. O., Lee S. J., Park W. H. 2009. Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 61: 1020–1032.
- [164] Zheng J., Lv S., Zhong Y., Jiang X. 2021. Injectable hydroxypropyl chitin hydrogels embedded with carboxymethyl chitin microspheres prepared via a solvent-free process for drug delivery. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 32: 1564–1583.
- [165] Latifi M., Ahmad A., Hassan N. H., Ben youcef H., Kaddami H. 2021. Towards the application of carboxymethyl chitin/ionic liquid blend as polymer electrolyte membrane for aqueous batteries. *Carbohydr. Polym.* 273: 118542.
- [166] Singh R., Chacharkar M. P., Mathur A. K. 2008. Chitin membrane for wound dressing application - preparation, characterisation and toxicological evaluation. *Int. Wound J.* 5: 665–673.
- [167] Peralta Ramos M. L., González J. A., Albornoz S. G., Pérez C. J., Villanueva M. E., Giorgieri S. A., Copello G. J. 2016. Chitin hydrogel reinforced with TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an arsenic sorbent. *Chem. Eng. J.* 285: 581–587.
- [168] Huang J., Frauenlob M., Shibata Y., Wang L., Nakajima T., Nonoyama T., Tsuda M., Tanaka S., Kurokawa T., Gong J. P. 2020. Chitin-Based Double-Network Hydrogel as Potential Superficial Soft-Tissue-Repairing Materials. *Biomacromolecules* 21: 4220–4230.
- [169] Deng L., Zhang L.-M. 2020. Rheological characteristics of chitin/ionic liquid gels and electrochemical properties of regenerated chitin hydrogels. *Colloids Surf. A* 586: 124220.
- [170] Mine S., Izawa H., Kaneko Y., Kadokawa J. 2009. Acetylation of  $\alpha$ -chitin in ionic liquids. *Carbohydr. Res.* 344: 2263–2265.
- [171] Ifuku S., Morooka S., Morimoto M., Saimoto H. 2010. Acetylation of Chitin Nanofibers and their Transparent Nanocomposite Films. *Biomacromolecules* 11: 1326–1330.
- [172] Duan B., Gao H., He M., Zhang L. 2014. Hydrophobic Modification on Surface of Chitin Sponges for Highly Effective Separation of Oil. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6: 19933–19942.
- [173] Carvalho L. C. R., Queda F., Santos C. V. A., Marques M. M. B. 2016. Selective Modification of Chitin and Chitosan: En Route to Tailored Oligosaccharides. *Chem. Asian J.* 11: 3468–3481.
- [174] Huang Y., He M., Lu A., Zhou W., Stoyanov S. D., Pelan E. G., Zhang L. 2015. Hydrophobic Modification of Chitin Whisker and Its Potential Application in Structuring Oil. *Langmuir* 31: 1641–1648.

- [175] Ifuku S. 2014. Chitin and Chitosan Nanofibers: Preparation and Chemical Modifications. *Molecules* 19: 18367–18380.
- [176] Wang Y., Wu J., Wan Q., Zhang L., Lei H. 2020. Preparation of Chitosan/Polyvinyl Alcohol Electrospinning Nano-Membranes Using the Green Solvent, Plasma Acid. *J. Macromol. Sci., Part B* 59: 731–746.
- [177] Sun C., Yin H., He J., Zou L., Xu Y. 2021. Fabrication and characterization of nanofibrous gelatin/chitosan-poly (ethylene oxide) membranes by electrospinning with acetic acid as solvent. *J. Polym. Res.* 28(12).
- [178] Philippova O. E., Korchagina E. V. 2012. Chitosan and its hydrophobic derivatives: Preparation and aggregation in dilute aqueous solutions. *Polym. Sci. Ser. A* 54: 552–572.
- [179] Cunha A. G., Gandini A. 2010. Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates. *Cellulose* 17: 1045–1065.
- [180] Takeshita S., Yoda S. 2017. Translucent, hydrophobic, and mechanically tough aerogels constructed from trimethylsilylated chitosan nanofibers. *Nanoscale* 9: 12311–12315.
- [181] Piegat A., Goszczyńska A., Idzik T., Niemczyk A. 2019. The Importance of Reaction Conditions on the Chemical Structure of N,O-Acylated Chitosan Derivatives. *Molecules* 24: 3047.
- [182] Alvarez Echazú M. I., Antona M. E., Perna O., Olivetti C. E., Alvarez G. S., Macri E. V., Perez C. J., Czerner M., Friedman S. M., Desimone M. F. 2021. Dodecenylsuccinic anhydride modified chitosan hydrogels for the sustained delivery of hydrophobic drugs. The case of thymol buccal delivery. *J. Appl. Polym. Sci.* 139: 51432.
- [183] Takeshita S., Konishi A., Takebayashi Y., Yoda S., Otake K. 2017. Aldehyde Approach to Hydrophobic Modification of Chitosan Aerogels. *Biomacromolecules* 18: 2172–2178.
- [184] Golyshev A. A., Moskalenko Yu. E., Skorik Yu. A. 2015. Comparison of the acylation of chitosan with succinic anhydride in aqueous suspension and in solution. *Russ. Chem. Bull.* 64: 1168–1171.
- [185] Ponnusamy P. G., Sundaram J., Mani S. 2021. Preparation and characterization of citric acid crosslinked chitosan-cellulose nanofibrils composite films for packaging applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 139: 52017.
- [186] Yu X., Zhang J., Zheng Y. 2021. Perchlorate adsorption onto epichlorohydrin crosslinked chitosan hydrogel beads. *Sci. Total Environ.* 761: 143236.
- [187] Fangkangwanwong J., Yoksan R., Chirachanchai S. 2006. Chitosan gel formation via the chitosan–epichlorohydrin adduct and its subsequent mineralization with hydroxyapatite. *Polymer* 47: 6438–6445.
- [188] Kaczmarek-Szczepańska B., Mazur O., Michalska-Sionkowska M., Łukowicz K., Osyczka A. M. 2021. The Preparation and Characterization of Chitosan-Based Hydrogels Cross-Linked by Glyoxal. *Materials* 14: 2449.
- [189] Vo N. T. N., Huang L., Lemos H., Mellor A. L., Novakovic K. 2021. Genipin-crosslinked chitosan hydrogels: Preliminary evaluation of the in vitro biocompatibility and biodegradation. *J. Appl. Polym. Sci.* 50848.
- [190] Acharya V., Ghosh A., Chowdhury A. R., Datta P. 2021. Tannic acid-crosslinked chitosan matrices enhance osteogenic differentiation and modulate epigenetic status of cultured cells over glutaraldehyde crosslinking. *Soft Mater.* 20: 149–160.
- [191] Monteiro O. A. C. Jr., Airoidi C. 1999. Some studies of crosslinking chitosan–glutaraldehyde interaction in a homogeneous system. *Int. J. Biol. Macromol.* 26: 119–128.
- [192] Józwiak T., Filipkowska U., Szymczyk P., Rodziewicz J., Mielcarek A. 2017. Effect of ionic and covalent crosslinking agents on properties of chitosan beads and sorption effectiveness of Reactive Black 5 dye. *React. Funct. Polym.* 114: 58–74.

- [193] Moshayedi S., Sarpoolaky H., Khavandi A. 2021. Fabrication, swelling behavior, and water absorption kinetics of genipin-crosslinked gelatin–chitosan hydrogels. *Polym. Eng. Sci.* 61: 3094–3103.
- [194] Pieróg, M., Gierszewska-Drużyńska, M., Ostrowska-Czubenko, J. 2009. Effect of Ionic Crosslinking Agents on Swelling Behaviour of Chitosan Hydrogel Membranes. *PCACD* 14: 75–82.
- [195] Boominathan T., Sivaramakrishna A. 2021. Recent Advances in the Synthesis, Properties, and Applications of Modified Chitosan Derivatives: Challenges and Opportunities. *Top Curr. Chem. (Z)* 379: 19.
- [196] Gierszewska M., Ostrowska-Czubenko J. 2016. Chitosan-based membranes with different ionic crosslinking density for pharmaceutical and industrial applications. *Carbohydr. Polym.* 153: 501–511.
- [197] An X., Kang Y., Li G. 2019. The interaction between chitosan and tannic acid calculated based on the density functional theory. *Chem. Phys.* 520: 100–107.
- [198] Kaczmarek B., Owczarek A., Nadolna K., Sionkowska A. 2019. The film-forming properties of chitosan with tannic acid addition. *Mater. Lett.* 245: 22–24.
- [199] Smitha B., Sridhar S., Khan A. A. 2005. Chitosan–sodium alginate polyion complexes as fuel cell membranes. *Eur. Polym. J.* 41: 1859–1866.
- [200] Tan H., Chu C. R., Payne K. A., Marra K. G. 2009. Injectable in situ forming biodegradable chitosan–hyaluronic acid based hydrogels for cartilage tissue engineering. *Biomaterials* 30: 2499–2506.
- [201] Pei M., Mao J., Xu W., Zhou Y., Xiao P. 2018. Photocrosslinkable chitosan hydrogels and their biomedical applications. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 57: 1862–1871.
- [202] Sakai S., Yamada Y., Zenke T., Kawakami K. 2009. Novel chitosan derivative soluble at neutral pH and in-situ gellable via peroxidase-catalyzed enzymatic reaction. *J. Mater. Chem.* 19: 230–235.
- [203] Ma J., Sahai Y. 2013. Chitosan biopolymer for fuel cell applications. *Carbohydr. Polym.* 92: 955–975.
- [204] Nowacki K., Galiński M., Stępiak I. 2020. Synthesis and Characterization of Chitosan/Sodium Alginate Blend Membrane for Application in an Electrochemical Capacitor. *PCACD* 25: 174–191.
- [205] Bierhalz A. C. K., Westin C. B., Moraes Â. M. 2016. Comparison of the properties of membranes produced with alginate and chitosan from mushroom and from shrimp. *Int. J. Biol. Macromol.* 91: 496–504.
- [206] Yang J., Xia Y., Xu P., Chen B. 2018. Super-elastic and highly hydrophobic/superoleophilic sodium alginate/cellulose aerogel for oil/water separation. *Cellulose* 25: 3533–3544.
- [207] Gendensuren B., He C., Oh E.-S. 2020. Sulfonation of alginate grafted with polyacrylamide as a potential binder for high-capacity Si/C anodes. *RSC Adv.* 10: 37898–37904.
- [208] Cao L., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y. 2020. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. *Carbohydr. Polym.* 242: 116389.
- [209] Bialik-Wąs K., Królicka E., Malina D. 2021. Impact of the Type of Crosslinking Agents on the Properties of Modified Sodium Alginate/Poly(vinyl Alcohol) Hydrogels. *Molecules* 26: 2381.
- [210] Frąckowiak E., Béguin F. (red). 2013. Supercapacitors: Materials, Systems and Applications. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- [211] Jayalakshmi M., Balasubramanian K. 2008. Simple Capacitors to Supercapacitors-An Overview. *Ont. J. Electrochem. Sci.* 3: 1196–1217.
- [212] Martins V. L., Neves H. R., Monje I. E., Leite M. M., Oliveira P. F. M. D., Antoniassi R. M., Chaque S., Morais W. G., Melo E. C., Obana T. T., Souza B. L., Torresi R. M. 2020. An Overview on the Development of Electrochemical Capacitors and Batteries – Part I. *An. Acad. Bras. Ciênc.* 92(2).
- [213] Simon P., Gogotsi Y. 2008. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 7: 845–854.
- [214] Shukla A. K., Banerjee A., Ravikumar M. K., Jalajakshi A. 2012. Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets. *Electrochim. Acta* 84: 165–173.

- [215] Meunier V., Huang J., Feng G., Qiao R., Sumpter B. G. 2010. Modern Theories of Carbon-Based Electrochemical Capacitors: A Short Review. *IMECE2010-41003*. 11: 21–30.
- [216] Patel K. K., Singhal T., Pandey V., Sumangala T. P., Sreekanth M. S. 2021. Evolution and recent developments of high performance electrode material for supercapacitors: A review. *J. Energy Storage* 44: 103366.
- [217] Jiang G., Senthil R. A., Sun Y., Kumar T. R., Pan J. 2022. Recent progress on porous carbon and its derivatives from plants as advanced electrode materials for supercapacitors. *J. Power Sources* 520: 230886.
- [218] Zhang L., Yuan J., Su S., Cui Y., Shi W., Zhu X. 2020. Porous active carbon derived from lotus stalk as electrode material for high-performance supercapacitors. *J. Wood Chem. Technol.* 41: 46–57.
- [219] Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources* 157: 11–27.
- [220] Tönurist K., Thomberg T., Jänes A., Kink I., Lust E. 2012. Specific performance of electrical double layer capacitors based on different separator materials in room temperature ionic liquid. *Electrochem. Commun.* 22: 77–80.
- [221] Noorden Z. A., Sugawara S., Matsumoto S. 2014. Noncorrosive separator materials for electric double layer capacitor. *IEEJ Trans. Elec. Electron. Eng.* 9: 235–240.
- [222] Yamagata M., Soeda K., Ikebe S., Yamazaki S., Ishikawa M. 2013. Chitosan-based gel electrolyte containing an ionic liquid for high-performance nonaqueous supercapacitors. *Electrochim. Acta* 100: 275–280.
- [223] Asnawi A. S. F. M., Aziz S. B., Saeed S. R., Yusof Y. M., Abdulwahid R. T., Al-Zangana S., Karim W. O., Kadir Mohd. F. Z. 2020. Solid-State EDLC Device Based on Magnesium Ion-Conducting Biopolymer Composite Membrane Electrolytes: Impedance, Circuit Modeling, Dielectric Properties and Electrochemical Characteristics. *Membranes* 10: 389.
- [224] Li H., Lv T., Sun H., Qian G., Li N., Yao Y., Chen T. 2019. Ultrastretchable and superior healable supercapacitors based on a double cross-linked hydrogel electrolyte. *Nat. Commun.* 10:536.
- [225] Amaral M. M., Venâncio R., Peterlevitz A. C., Zanin H. 2022. Recent advances on quasi-solid-state electrolytes for supercapacitors. *J. Energy Chem.* 67: 697–717.
- [226] Shen C., Kabbani M., Evans C. M. 2021. Solid-State, Single-Anion-Conducting Networks for Flexible and Stable Supercapacitor Electrolytes. *ACS Appl. Polym. Mater.* 3: 4168–4176.
- [227] Virya A., Lian K. 2021. A review of neutral pH polymer electrolytes for electrochemical capacitors: Transitioning from liquid to solid devices. *Mater. Rep.: Energy* 1: 100005.
- [228] Yan N., Chen X. 2015. Sustainability: Don't waste seafood waste. *Nature* 524: 155–157.
- [229] Liu C., Hung C.-W., Cheng I.-C., Hsu C.-C., Cheng I.-C., Chen J.-Z. 2021. Dielectric Barrier Discharge Plasma Jet (DBDjet) Processed Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole/Chitosan Nanocomposite Supercapacitors. *Polymers* 13: 3585.
- [230] Yang L., Wu D., Wang T., Jia D. 2020. B/N-Codoped Carbon Nanosheets Derived from the Self-Assembly of Chitosan–Amino Acid Gels for Greatly Improved Supercapacitor Performances. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12: 18692–18704.
- [231] Salleh N. A., Kheawhom S., Mohamad A. A. 2021. Chitosan as biopolymer binder for graphene in supercapacitor electrode. *Results Phys.* 25: 104244.
- [232] Roy B. K., Tahmid I., Rashid T. U. 2021. Chitosan-based materials for supercapacitor applications: a review. *J. Mater. Chem. A* 9: 17592–17642.
- [233] Ghasem Hosseini M., Shahryari E. 2017. A Novel High-Performance Supercapacitor based on Chitosan/Graphene Oxide-MWCNT/Polyaniline. *J. Colloid Interface Sci.* 496: 371–381.
- [234] Pandiselvi K., Thambidurai S. 2013. Chitosan-ZnO/polyaniline ternary nanocomposite for high-performance supercapacitor. *Ionics* 20: 551–561.

- [235] Vellakkat M., Hundekal D. 2016. Electrical conductivity and supercapacitor properties of polyaniline/chitosan/nickel oxide honeycomb nanocomposite. *J. Appl. Polym. Sci.* 134: 44536.
- [236] Al-Farraj E. S., Alhabarah A. N., Ahmad J., Al-Enizi A. M., Naushad M., Ubaidullah M., Alshehri S. M., Ruksana, Ahamad T. 2018. Fabrication of hybrid nanocomposite derived from chitosan as efficient electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Biol. Macromol.* 120: 2271–2278.
- [237] Yuan M., Zhang Y., Niu B., Jiang F., Yang X., Li M. 2019. Chitosan-derived hybrid porous carbon with the novel tangerine pith-like surface as supercapacitor electrode. *J. Mater. Sci.* 54: 14456–14468.
- [238] Lin Z., Xiang X., Peng S., Jiang X., Hou L. 2018. Facile synthesis of chitosan-based carbon with rich porous structure for supercapacitor with enhanced electrochemical performance. *J. Electroanal. Chem.* 823: 563–572.
- [239] Ling Z., Wang G., Zhang M., Fan X., Yu C., Yang J., Xiao N., Qiu J. 2015. Boric acid-mediated B,N-codoped chitosan-derived porous carbons with a high surface area and greatly improved supercapacitor performance. *Nanoscale* 7: 5120–5125.
- [240] Chen K., Weng S., Lu J., Gu J., Chen G., Hu O., Jiang X., Hou L. 2021. Facile synthesis of chitosan derived heteroatoms-doped hierarchical porous carbon for supercapacitors. *Micropor. Mesopor. Mater.* 320: 111106.
- [241] Li M., Han X., Chang X., Yin W., Ma J. 2016. Nitrogen/Sulfur-Codoped Carbon Materials from Chitosan for Supercapacitors. *J. Elec. Mater.* 45: 4331–4337.
- [242] Tong X., Chen Z., Zhuo H., Hu Y., Jing S., Liu J., Zhong L. 2019. Tailoring the physicochemical properties of chitosan-derived N-doped carbon by controlling hydrothermal carbonization time for high-performance supercapacitor application. *Carbohydr. Polym.* 207: 764–774.
- [243] Vinodh R., Sasikumar Y., Kim H.-J., Atchudan R., Yi M. 2021. Chitin and chitosan based biopolymer derived electrode materials for supercapacitor applications: A critical review. *J. Ind. Eng. Chem.* 104: 155–171.
- [244] Ahmed S., Ahmed A., Rafat M. 2019. Performance of chitosan derived activated carbon in supercapacitor. *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 10: 025003.
- [245] Sun L., Fu Y., Tian C., Yang Y., Wang L., Yin J., Ma J., Wang R., Fu H. 2014. Isolated Boron and Nitrogen Sites on Porous Graphitic Carbon Synthesized from Nitrogen-Containing Chitosan for Supercapacitors. *ChemSusChem* 7: 1637–1646.
- [246] Choudhury N. A., Northrop P. W. C., Crothers A. C., Jain S., Subramanian V. R. 2012. Chitosan hydrogel-based electrode binder and electrolyte membrane for EDLCs: experimental studies and model validation. *J. Appl. Electrochem.* 42: 935–943.
- [247] Ao B., Wei Y., Wang M., Cai Y., Lian K., Qiao J. 2018. High performing all-solid electrochemical capacitor using chitosan/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) as anion conducting membranes. *Electrochim. Acta* 276: 319–324.
- [248] Soeda K., Yamagata M., Yamazaki S., Ishikawa M. 2013. Application of Chitosan-based Gel Electrolytes with Ionic Liquids for High-Performance and Safe Electric Double Layer Capacitors. *Electrochemistry* 81: 867–872.
- [249] Hamsan M. H., Aziz S. B., Kadir M. F. Z., Brza M. A., Karim W. O. 2020. The study of EDLC device fabricated from plasticized magnesium ion conducting chitosan based polymer electrolyte. *Polym. Test.* 90: 106714.
- [250] Aziz S. B., Hamsan M. H., Abdullah R. M., Kadir M. F. Z. 2019. A Promising Polymer Blend Electrolytes Based on Chitosan: Methyl Cellulose for EDLC Application with High Specific Capacitance and Energy Density. *Molecules* 24: 2503.
- [251] Sudhakar Y. N., Selvakumar M. 2012. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochim. Acta* 78: 398–405.
- [252] B. Aziz S., Hamsan M. H., M. Nofal M., Karim W. O., Brevik I., Brza Mohamad. A., Abdulwahid R. T., Al-Zangana S., Kadir M. F. Z. 2020. Structural, Impedance and Electrochemical Characteristics of

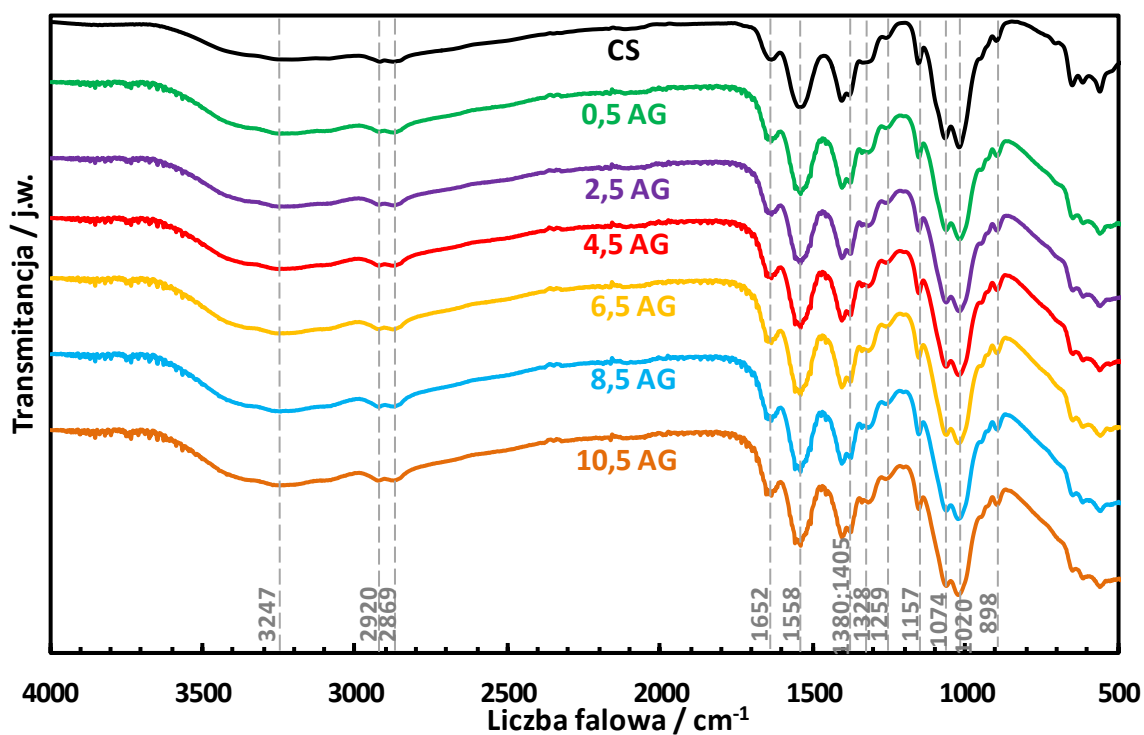
- Electrical Double Layer Capacitor Devices Based on Chitosan: Dextran Biopolymer Blend Electrolytes. *Polymers* 12: 1411.
- [253] Aziz S. B., M. Hadi J., Dannoun E. M. A., Abdulwahid R. T., R. Saeed S., Shahab Marf A., Karim W. O., Kadir M. F. Z. 2020. The Study of Plasticized Amorphous Biopolymer Blend Electrolytes Based on Polyvinyl Alcohol (PVA): Chitosan with High Ion Conductivity for Energy Storage Electrical Double-Layer Capacitors (EDLC) Device Application. *Polymers* 12: 1938.
- [254] Sudhakar Y. N., Selvakumar M., Bhat D. K. 2012. LiClO<sub>4</sub>-doped plasticized chitosan and poly(ethylene glycol) blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Ionics* 19: 277–285.
- [255] Aziz S. B., Hamsan M. H., Brza M. A., Kadir M. F. Z., Muzakir S. K., Abdulwahid R. T. 2020. Effect of glycerol on EDLC characteristics of chitosan:methylcellulose polymer blend electrolytes. *J. Mater. Res. Technol.* 9: 8355–8366.
- [256] Aziz S. B., Dannoun E. M. A., Hamsan M. H., Abdulwahid R. T., Mishra K., Nofal M. M., Kadir M. F. Z. 2021. Improving EDLC Device Performance Constructed from Plasticized Magnesium Ion Conducting Chitosan Based Polymer Electrolytes via Metal Complex Dispersion. *Membranes* 11: 289.
- [257] Hamsan M. H., B. Aziz S., Nofal M. M., Brza M. A., Abdulwahid R. T., Hadi J. M., Karim W. O., Kadir M. F. Z. 2020. Characteristics of EDLC device fabricated from plasticized chitosan:MgCl<sub>2</sub> based polymer electrolyte. *J. Mater. Res. Technol.* 9: 10635–10646.
- [258] Asnawi A. S. F. M., B. Aziz S., M. Nofal M., Hamsan M. H., Brza M. A., Yusof Y. M., Abdilwahid R. T., Muzakir S. K., Kadir M. F. Z. 2020. Glycerolized Li<sup>+</sup> Ion Conducting Chitosan-Based Polymer Electrolyte for Energy Storage EDLC Device Applications with Relatively High Energy Density. *Polymers* 12: 1433.
- [259] Aziz S. B., Hamsan M. H., Kadir M. F. Z., Karim W. O., Abdullah R. M. 2019. Development of Polymer Blend Electrolyte Membranes Based on Chitosan: Dextran with High Ion Transport Properties for EDLC Application. *IJMS* 20: 3369.
- [260] Kotatha D., Torii Y., Shinomiya K., Ogino M., Uchida S., Ishikawa M., Furuike T., Tamura H. 2019. Preparation of thin-film electrolyte from chitosan-containing ionic liquid for application to electric double-layer capacitors. *Int. J. Biol. Macromol.* 124: 1274–1280.
- [261] Ogino M., Kotatha D., Torii Y., Shinomiya K., Uchida S., Furuike T., Tamura H., Ishikawa M. 2020. Preparation and Electrochemical Performance of Chitosan-based Gel Polymer Electrolyte Containing Ionic Liquid for Non-aqueous Electric Double Layer Capacitor. *Electrochemistry* 88: 132–138.
- [262] Raja M., Sadhasivam B., Naik R J., R D., Ramanujam K. 2019. A chitosan/poly(ethylene glycol)-ran-poly(propylene glycol) blend as an eco-benign separator and binder for quasi-solid-state supercapacitor applications. *Sustain. Energ. Fuels* 3: 760–773.
- [263] Lin C.-H., Wang P.-H., Lee W.-N., Li W.-C., Wen T.-C. 2021. Chitosan with various degrees of carboxylation as hydrogel electrolyte for pseudo solid-state supercapacitors. *J. Power Sources* 494: 229736.
- [264] Zhang Q., Zhao L., Yang H., Kong L., Ran F. 2021. Alkali-tolerant polymeric gel electrolyte membrane based on cross-linked carboxylated chitosan for supercapacitors. *J. Membr. Sci.* 629: 119083.
- [265] Li C., Liu G., Wang S., Wang D., Liu F., Cui Y., Liang D., Wang X., Yong Z., Chi Y. 2022. Polyvinyl alcohol/quaternary ammonium chitosan hydrogel electrolyte for sensing supercapacitors with excellent performance. *J. Energy Storage* 46: 103918.
- [266] Yang H., Ji X., Tan Y., Liu Y., Ran F. 2019. Modified supramolecular carboxylated chitosan as hydrogel electrolyte for quasi-solid-state supercapacitors. *J. Power Sources* 441: 227174.
- [267] Vorobiov V. K., Smirnov M. A., Bobrova N. V., Sokolova M. P. 2021. Chitosan-supported deep eutectic solvent as bio-based electrolyte for flexible supercapacitor. *Mater. Lett.* 283: 128889.

- [268] Kotatha D., Morishima K., Uchida S., Ogino M., Ishikawa M., Furuike T., Tamura H. 2018. Preparation and characterization of gel electrolyte with bacterial cellulose coated with alternating layers of chitosan and alginate for electric double-layer capacitors. *Res. Chem. Intermed.* 44: 4971–4987.
- [269] Asnawi A. S. F. M., Aziz S. B., Nofal M. M., Yusof Y. M., Brevik I., Hamsan M. H., Brza M. A., Abdulwahid R. T., Kadir M. F. Z. 2020. Metal Complex as a Novel Approach to Enhance the Amorphous Phase and Improve the EDLC Performance of Plasticized Proton Conducting Chitosan-Based Polymer Electrolyte. *Membranes* 10: 132.
- [270] Wei Y., Ao B., Qiao J., Lian K. 2017. Optimization of Anion Exchange Membranes Derived from Cross-Linked Chitosan-Poly (diallyldimethylammonium chloride) for All-Solid Electrochemical Capacitors. *ECS Trans.* 80: 151–157.
- [271] Arof A. K., Shuhaimi N. E. A., Alias N. A., Kufian M. Z., Majid S. R. 2010. Application of chitosan/iota-carrageenan polymer electrolytes in electrical double layer capacitor (EDLC). *J. Solid State Electr.* 14: 2145–2152.
- [272] Kadir M. F. Z., Arof A. K. 2011. Application of PVA–chitosan blend polymer electrolyte membrane in electrical double layer capacitor. *Mater. Res. Innov.* 15: 217–220.
- [273] B. Aziz S., Brza M. A., Brevik I., Hafiz M. H., Asnawi A. S. F. M., Yusof Y. M., Abdulwahid R. T., Kadir M. F. Z. 2020. Blending and Characteristics of Electrochemical Double-Layer Capacitor Device Assembled from Plasticized Proton Ion Conducting Chitosan:Dextran:NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> Polymer Electrolytes. *Polymers* 12: 2103.
- [274] Hadi J. M., Aziz S. B., Kadir M. F. Z., El-Badry Y. A., Ahamad T., Hussein E. E., Asnawi A. S. F. M., Abdullah R. M., Alshehri S. M. 2021. Design of plasticized proton conducting Chitosan:Dextran based biopolymer blend electrolytes for EDLC application: Structural, impedance and electrochemical studies. *Arab. J. Chem.* 14: 103394.
- [275] B. Aziz S. B., H. Hamsan Muhamad. H., M. Nofal M. M., San S., Abdulwahid R. T., Raza Saeed S. R., Brza M. A., Kadir M. F. Z., Mohammed S. J., Al-Zangana S. 2020. From Cellulose, Shrimp and Crab Shells to Energy Storage EDLC Cells: The Study of Structural and Electrochemical Properties of Proton Conducting Chitosan-Based Biopolymer Blend Electrolytes. *Polymers* 12: 1526.
- [276] Kumar M. S., Bhat D. K. 2009. LiClO<sub>4</sub>-doped plasticized chitosan as biodegradable polymer gel electrolyte for supercapacitors. *J. Appl. Polym. Sci.* 114: 2445–2454.
- [277] Lin C.-H., Li W.-C., Cheng T.-T., Wang P.-H., Lee W.-N., Wen T.-C. 2021. An investigation of carboxylated chitosan hydrogel electrolytes for symmetric carbon-based supercapacitors at low temperatures. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 126: 324–331.
- [278] Yang H., Liu Y., Kong L., Kang L., Ran F. 2019. Biopolymer-based carboxylated chitosan hydrogel film crosslinked by HCl as gel polymer electrolyte for all-solid-state supercapacitors. *J. Power Sources* 426: 47–54.
- [279] Na R., Huo G., Zhang S., Huo P., Du Y., Luan J., Zhu K., Wang G. 2016. A novel poly(ethylene glycol)-grafted poly(arylene ether ketone) blend micro-porous polymer electrolyte for solid-state electric double layer capacitors formed by incorporating a chitosan-based LiClO<sub>4</sub> gel electrolyte. *J. Mater. Chem. A* 4: 18116–18127.
- [280] Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. 2003. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.* 150: A292.
- [281] Gabriele F., Donnadio A., Casciola M., Germani R., Sperti N. 2021. Ionic and covalent crosslinking in chitosan-succinic acid membranes: Effect on physicochemical properties. *Carbohydr. Polym.* 251: 117106.
- [282] Piegat A., Żywicka A., Niemczyk A., Goszczyńska A. 2020. Antibacterial Activity of N,O-Acylated Chitosan Derivative. *Polymers* 13: 107.

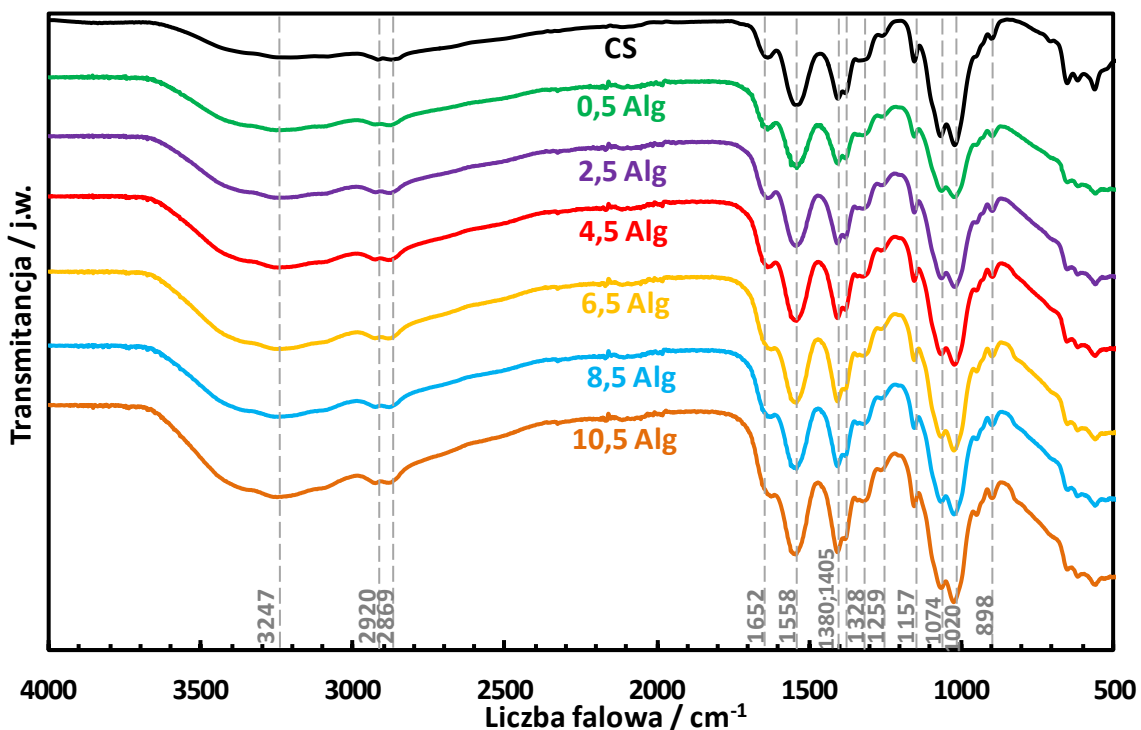


- [283] Wegrzynowska-Drzymalska K., Grebicka P., Mlynarczyk D. T., Chelminiak-Dudkiewicz D., Kaczmarek H., Goslinski T., Ziegler-Borowska M. 2020. Crosslinking of Chitosan with Dialdehyde Chitosan as a New Approach for Biomedical Applications. *Materials* 13: 3413.
- [284] Li X., Yang M., Shi X., Chu X., Chen L., Wu Q., Wang Y. 2015. Effect of the intramolecular hydrogen bond on the spectral and optical properties in chitosan oligosaccharide. *Phys. E: Low-dimens. Syst. Nanostructures* 69: 237–242.
- [285] Fernandes Queiroz M., Melo K., Sabry D., Sasaki G., Rocha H. 2014. Does the Use of Chitosan Contribute to Oxalate Kidney Stone Formation? *Mar. Drugs* 13: 141–158.
- [286] Li K., Zhu J., Guan G., Wu H. 2019. Preparation of chitosan-sodium alginate films through layer-by-layer assembly and ferulic acid crosslinking: Film properties, characterization, and formation mechanism. *Int. J. Biol. Macromol.* 122: 485–492.
- [287] Beppu M. M., Vieira R. S., Aimoli C. G., Santana C. C. 2007. Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption. *J. Membr. Sci.* 301: 126–130.
- [288] Wahyono T., Astuti D. A., Gede Wiryawan I. K., Sugoro I., Jayanegara A. 2019. Fourier Transform Mid-Infrared (FTIR) Spectroscopy to Identify Tannin Compounds in The Panicle of Sorghum Mutant Lines. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 546: 042045.
- [289] Pantoja-Castro M. A., González-Rodríguez H. 2010. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of Tannins and Tannic acid. *Revista Latinoamericana de Química* 39: 107–112.
- [290] Rudawska A., Jacniacka E. 2009. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen–Wendt method. *Int. J. Adhes. Adhes.* 29: 451–457.
- [291] Barnat-Hunek D. 2015. Ocena kąta zwilżania i swobodnej energii powierzchniowej hydrofobizowanego keramzytobetonu. *Construction Materials* 1: 130–133.
- [292] Ko Y. G., Yu S. M., Park S. J., Chun H. J., Kim C.-H. 2012. Characterization of Surface Properties and Cytocompatibility of Ion-etched Chitosan Films. *Langmuir* 28: 7223–7232.
- [293] Ostrowska-Czubenko J., Pieróg M., Gierszewska-Drużyńska M. 2013. Water state in chemically and physically crosslinked chitosan membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 130: 1707–1715.
- [294] Garnica-Palafox I. M., Sánchez-Arévalo F. M., Velasquillo C., García-Carvajal Z. Y., García-López J., Ortega-Sánchez C., Ibarra C., Luna-Bárceñas G., Solís-Arrieta L. 2013. Mechanical and structural response of a hybrid hydrogel based on chitosan and poly(vinyl alcohol) cross-linked with epichlorohydrin for potential use in tissue engineering. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 25: 32–50.
- [295] Kasprzak D., Stępnik I., Galiński M. 2018. Electrodes and hydrogel electrolytes based on cellulose: fabrication and characterization as EDLC components. *J. Solid State Electrochem.* 22: 3035–3047.
- [296] Choi B. G., Hong J., Hong W. H., Hammond P. T., Park H. 2011. Facilitated Ion Transport in All-Solid-State Flexible Supercapacitors. *ACS Nano* 5: 7205–7213.
- [297] Kant R., Singh M. B. 2017. Theory of the Electrochemical Impedance of Mesostructured Electrodes Embedded with Heterogeneous Micropores. *J. Phys. Chem. C* 121: 7164–7174.
- [298] Na R., Liu Y., Lu N., Zhang S., Liu F., Wang G. 2019. Mechanically robust hydrophobic association hydrogel electrolyte with efficient ionic transport for flexible supercapacitors. *Chem. Eng. J.* 374: 738–747.
- [299] Saud R., Pokhrel S., Yadav P. N. 2019. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of maltol functionalized chitosan derivatives. *J. Macromol. Sci., Part A* 56: 375–383.
- [300] Ratner M. A., Shriver D. F. 1988. Ion transport in solvent-free polymers. *Chem. Rev.* 88: 109–124.
- [301] Abdhakeem B., Farshad B., Damilola M., Fatemeh T., Mopeli F., Julien D., Ncholu M. 2014. Morphological characterization and impedance spectroscopy study of porous 3D carbons based on graphene foam-PVA/phenol-formaldehyde resin composite as an electrode material for supercapacitors. *RSC Adv.* 4: 39066.

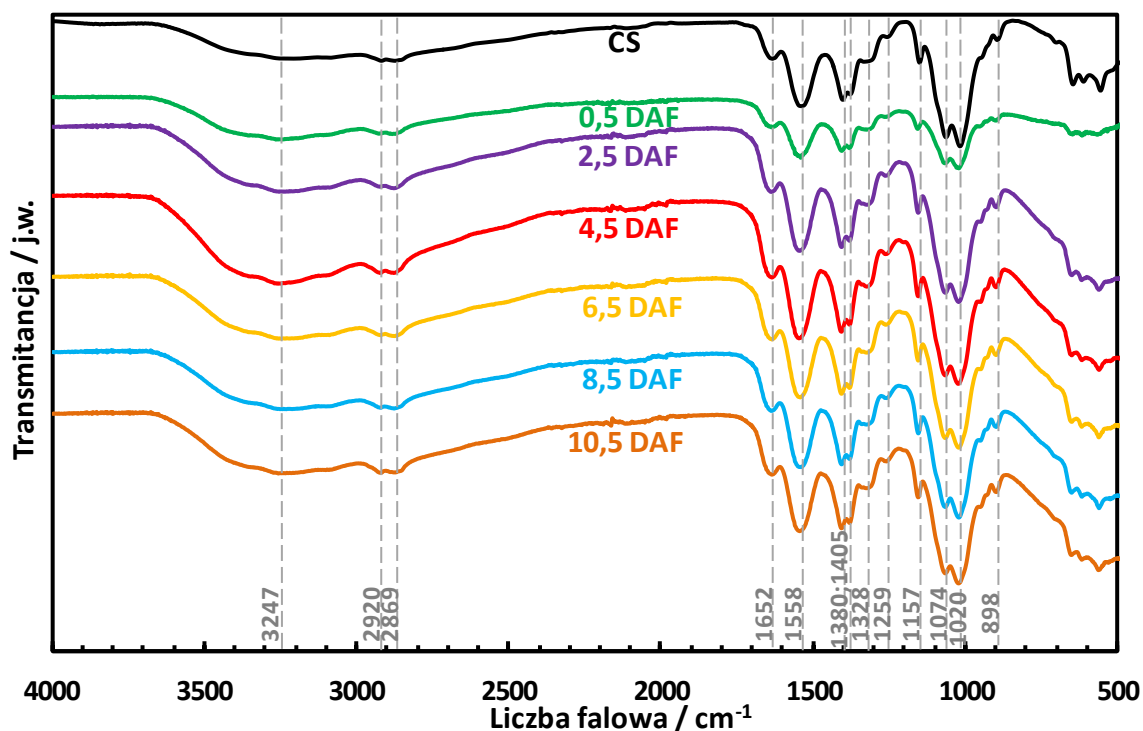
**ANEKS**



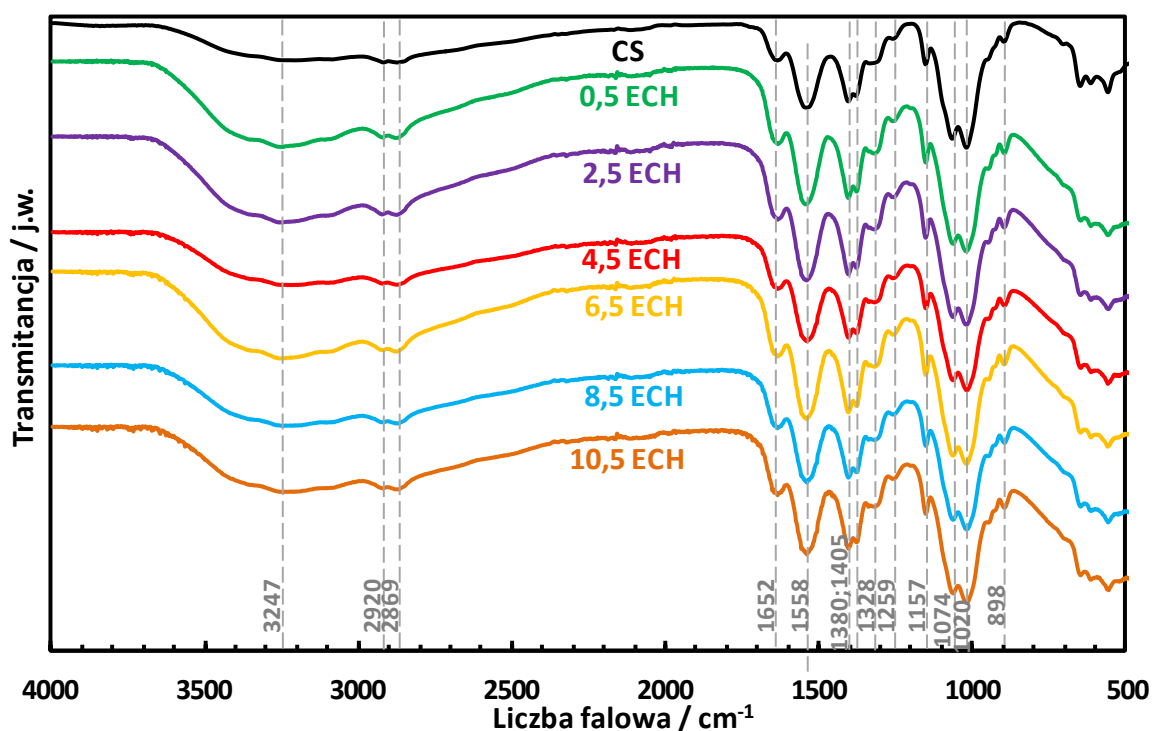
**Rysunek A1.** Widma FTIR-ATR membran chitozanowych modyfikowanych aldehydem glutarowym (AG) z uwzględnieniem różnej ilości dodatku sieciującego.



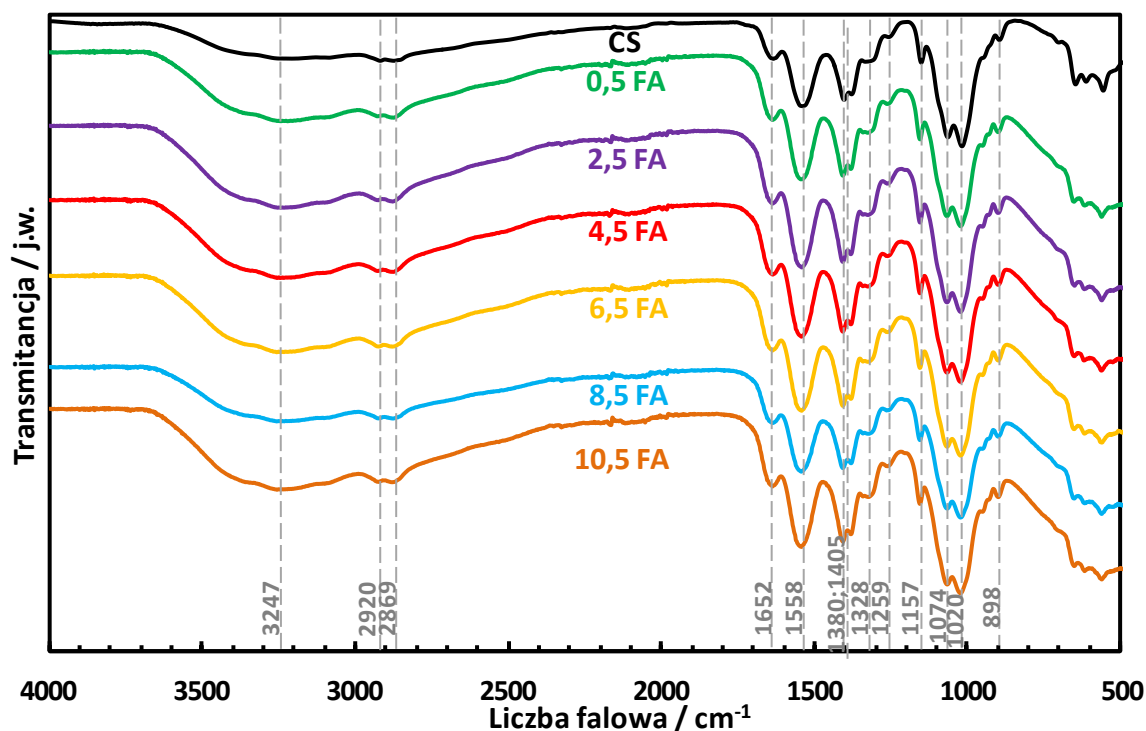
**Rysunek A2.** Widma FTIR-ATR membran chitozanowych modyfikowanych alginianem sodu (Alg) z uwzględnieniem różnej ilości dodatku sieciującego.



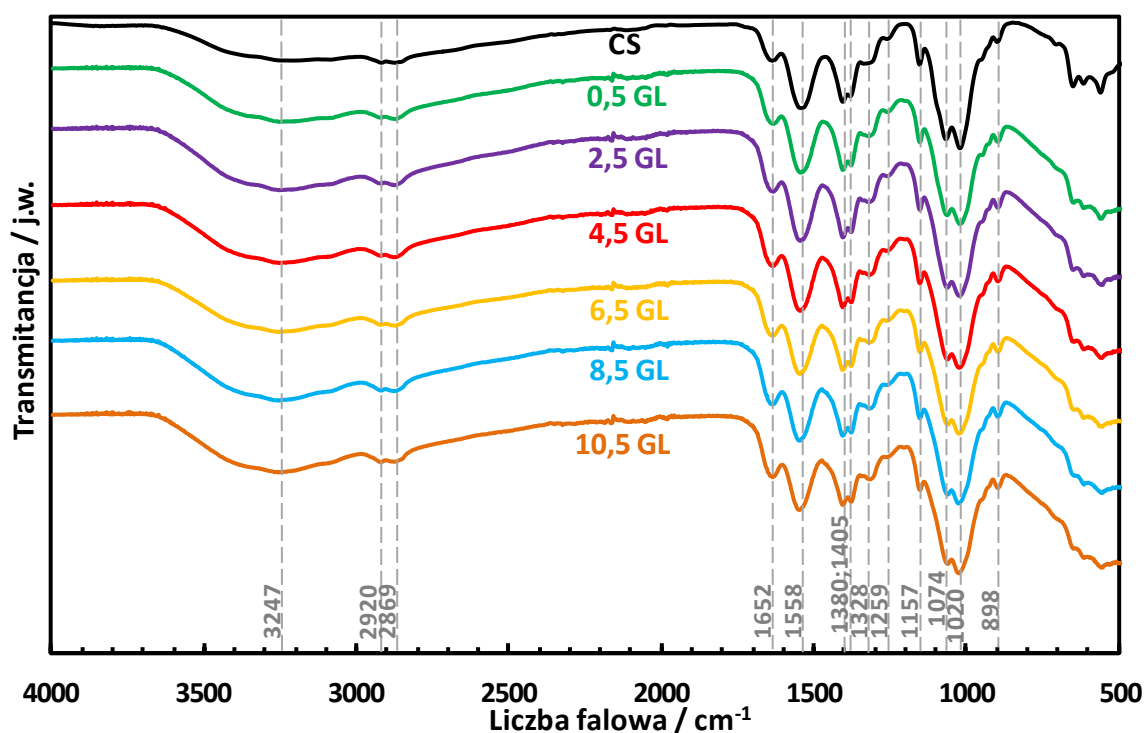
**Rysunek A3.** Widma FTIR-ATR membran chitozanowych modyfikowanych dialdehydem ftalowym (DAF) z uwzględnieniem różnej ilości dodatku sieciującego.



**Rysunek A4.** Widma FTIR-ATR membran chitozanowych modyfikowanych epichlorohydryną (ECH) z uwzględnieniem różnej ilości dodatku sieciującego.



**Rysunek A5.** Widma FTIR-ATR membran chitozanowych modyfikowanych formaldehydem (FA) z uwzględnieniem różnej ilości dodatku sieciującego.



**Rysunek A6.** Widma FTIR-ATR membran chitozanowych modyfikowanych glioksałem (GL) z uwzględnieniem różnej ilości dodatku sieciującego.

## ANEKS

**Tabela A1.** Zestawienie wartości SEP poszczególnych modyfikowanych membran chitozanowych.

Czynnik modyfikujący	Membrana	Składowa dyspersyjna / $\text{mN m}^{-1}$	Składowa polarna / $\text{mN m}^{-1}$	SEP / $\text{mN m}^{-1}$
<b>Aldehyd glutarowy</b>	0,5 AG	39,7	3,1	$42,8 \pm 3,0$
	2,5 AG	39,1	3,3	$42,4 \pm 2,3$
	4,5 AG	40,6	1,8	$42,4 \pm 0,4$
	6,5 AG	39,0	2,0	$41,0 \pm 0,3$
	8,5 AG	36,6	1,6	$38,2 \pm 1,8$
	10,5 AG	34,3	1,6	$35,9 \pm 0,6$
<b>Alginian sodu</b>	0,5 Alg	39,5	2,9	$42,4 \pm 0,3$
	2,5 Alg	39,8	1,2	$41,0 \pm 1,3$
	4,5 Alg	36,8	3,4	$40,2 \pm 0,3$
	6,5 Alg	34,0	2,9	$36,9 \pm 0,2$
	8,5 Alg	33,2	3,4	$36,6 \pm 0,3$
	10,5 Alg	25,8	5,7	$31,5 \pm 0,6$
<b>Dialdehyd ftalowy</b>	0,5 DAF	38,5	4,0	$42,5 \pm 0,5$
	2,5 DAF	36,4	2,9	$39,3 \pm 0,3$
	4,5 DAF	36,4	2,3	$38,7 \pm 0,5$
	6,5 DAF	30,8	2,0	$32,8 \pm 0,3$
	8,5 DAF	29,2	1,8	$31,0 \pm 0,3$
	10,5 DAF	29,3	0,7	$30,0 \pm 0,7$
<b>Epichlorohydryna</b>	0,5 ECH	40,8	1,9	$42,7 \pm 0,6$
	2,5 ECH	30,2	2,8	$33,0 \pm 0,2$
	4,5 ECH	30,2	1,6	$31,8 \pm 1,5$
	6,5 ECH	29,6	1,6	$31,2 \pm 1,0$

## ANEKS

**Tabela A1. Cd.** Zestawienie wartości SEP poszczególnych modyfikowanych membran chitozanowych.

Czynnik modyfikujący	Membrana	Składowa dyspersyjna / $\text{mN m}^{-1}$	Składowa polarna / $\text{mN m}^{-1}$	SEP / $\text{mN m}^{-1}$
<b>Epichlorohydryna</b>	8,5 ECH	27,0	2,1	$29,1 \pm 0,7$
	10,5 ECH	25,0	2,5	$27,5 \pm 0,4$
<b>Formaldehyd</b>	0,5 FA	36,3	5,3	$41,6 \pm 0,6$
	2,5 FA	31,8	3,8	$35,7 \pm 0,3$
	4,5 FA	32,0	3,6	$35,6 \pm 0,4$
	6,5 FA	32,0	3,0	$35,0 \pm 0,9$
	8,5 FA	33,1	1,8	$34,9 \pm 0,8$
	10,5 FA	28,6	1,7	$30,3 \pm 0,4$
<b>Gliksal</b>	0,5 GL	36,7	2,1	$38,8 \pm 0,3$
	2,5 GL	37,6	1,1	$38,7 \pm 0,4$
	4,5 GL	38,0	0,3	$38,3 \pm 0,4$
	6,5 GL	36,9	1,0	$37,9 \pm 0,4$
	8,5 GL	35,5	0,9	$36,5 \pm 0,4$
	10,5 GL	31,4	0,3	$31,7 \pm 1,2$
<b>Kwas taninowy</b>	0,5 KT	29,1	2,7	$31,8 \pm 1,7$
	2,5 KT	27,6	4,0	$31,6 \pm 0,5$
	4,5 KT	26,1	3,0	$29,1 \pm 0,5$
	6,5 KT	27,7	0,6	$28,3 \pm 0,3$
	8,5 KT	–	–	–
	10,5 KT	–	–	–

## ANEKS

**Tabela A2.** Zestawienie wartości DS poszczególnych modyfikowanych membran chitozanowych w 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Mod.	DS / %									
	1/6 h	1/3 h	0,5 h	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h	48 h	96 h
CS	132	144	147	156	165	177	195	227	253	250
0,5 AG	121	126	132	137	147	153	158	142	147	147
2,5 AG	114	121	118	132	139	143	150	154	143	136
4,5 AG	130	140	145	150	145	145	140	145	145	140
6,5 AG	63	75	75	79	83	75	79	83	100	92
8,5 AG	56	67	70	70	74	85	81	74	81	78
10,5 AG	57	62	71	76	86	76	81	81	86	57
0,5 Alg	126	139	126	135	135	109	104	109	113	122
2,5 Alg	131	108	115	123	127	123	119	108	112	115
4,5 Alg	124	130	127	130	127	130	127	127	118	127
6,5 Alg	134	131	141	134	134	138	138	128	134	134
8,5 Alg	161	161	161	171	153	166	163	163	166	168
10,5 Alg	171	185	174	176	168	171	176	165	179	179
0,5 DAF	88	94	100	106	112	129	112	135	124	112
2,5 DAF	96	100	100	108	104	104	92	104	108	96
4,5 DAF	96	88	92	92	92	92	92	96	100	88
6,5 DAF	79	89	79	86	89	89	93	93	96	82
8,5 DAF	88	96	96	96	83	88	92	92	92	75
10,5 DAF	68	73	76	73	62	70	70	78	81	76
0,5 ECH	165	161	157	148	157	148	143	148	148	152
2,5 ECH	150	150	150	140	140	135	125	130	125	135
4,5 ECH	125	130	125	110	110	115	110	115	110	120



## ANEKS

**Tabela A2. Cd.** Zestawienie wartości DS poszczególnych modyfikowanych membran chitozanowych w 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Mod.	DS / %									
	1/6 h	1/3 h	0,5 h	1 h	2 h	4 h	8 h	24 h	48 h	96 h
<b>6,5 ECH</b>	120	113	117	110	113	107	107	110	110	107
<b>8,5 ECH</b>	116	112	108	104	104	108	100	104	100	104
<b>10,5 ECH</b>	104	104	109	96	91	91	87	96	96	100
<b>0,5 FA</b>	142	154	158	165	177	165	169	173	165	169
<b>2,5 FA</b>	118	123	136	146	164	155	173	168	159	164
<b>4,5 FA</b>	121	121	129	138	129	125	142	142	150	146
<b>6,5 FA</b>	114	119	114	105	100	114	119	124	133	124
<b>8,5 FA</b>	126	130	119	126	122	130	126	126	126	122
<b>10,5 FA</b>	100	105	108	107	108	93	111	98	110	111
<b>0,5 GL</b>	113	116	113	116	119	129	119	145	152	145
<b>2,5 GL</b>	89	111	111	117	117	122	117	139	139	144
<b>4,5 GL</b>	65	71	65	71	76	65	71	65	71	71
<b>6,5 GL</b>	36	50	57	57	57	57	46	50	54	43
<b>8,5 GL</b>	33	33	27	27	20	40	40	40	40	27
<b>10,5 GL</b>	33	29	33	29	24	33	14	19	19	5
<b>0,5 KT</b>	180	173	167	167	167	160	160	140	153	133
<b>2,5 KT</b>	81	90	90	95	90	81	71	76	67	81
<b>4,5 KT</b>	28	22	22	17	17	17	22	33	22	28
<b>6,5 KT</b>	25	25	25	35	30	20	30	35	35	30
<b>8,5 KT</b>	13	13	25	17	21	17	29	25	21	21
<b>10,5 KT</b>	5	16	11	11	11	0	5	11	0	11

## ANEKS

**Tabela A3.** Zestawienie wartości przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ), oporu (R) i grubości (l) poszczególnych hydrożeli powstałych na bazie modyfikowanych membran chitozanowych i 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Modyfikacja	$\sigma$ / mS cm <sup>-1</sup>	R / $\Omega$	l / cm	Obwód zastępczy
CS	39,1	21,7	0,0150	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
0,5 AG	31,0	10,8	0,0059	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
2,5 AG	26,0	19,6	0,0090	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
4,5 AG	15,9	24,9	0,0070	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
6,5 AG	10,8	36,1	0,0069	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
8,5 AG	6,5	57,2	0,0066	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
10,5 AG	4,6	68,5	0,0056	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
0,5 Alg	17,5	22,6	0,0070	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
2,5 Alg	18,2	24,3	0,0078	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
4,5 Alg	18,7	25,4	0,0084	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
6,5 Alg	18,6	30,4	0,0100	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
8,5 Alg	15,3	42,8	0,0116	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
10,5 Alg	16,7	37,1	0,0110	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
0,5 DAF	26,1	15,8	0,0073	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
2,5 DAF	20,5	16,0	0,0058	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
4,5 DAF	17,3	18,0	0,0055	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
6,5 DAF	14,1	21,7	0,0054	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
8,5 DAF	7,6	54,7	0,0074	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
10,5 DAF	7,3	32,3	0,0042	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
0,5 ECH	21,5	19,2	0,0073	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
2,5 ECH	18,5	17,1	0,0056	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
4,5 ECH	13,2	23,2	0,0054	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)

## ANEKS

**Tabela A3. Cd.** Zestawienie wartości przewodnictwa właściwego ( $\sigma$ ), oporu (R) i grubości (l) poszczególnych hydrożeli powstałych na bazie modyfikowanych membran chitozanowych i 2M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Modyfikacja	$\sigma$ / mS cm <sup>-1</sup>	R / $\Omega$	l / cm	Obwód zastępczy
6,5 ECH	12,4	24,5	0,0054	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
8,5 ECH	18,1	18,1	0,0058	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
10,5 ECH	22,9	14,8	0,0060	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
0,5 FA	28,0	8,3	0,0041	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
2,5 FA	19,8	39,9	0,0140	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
4,5 FA	17,8	17,8	0,0056	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
6,5 FA	13,0	18,6	0,0043	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
8,5 FA	3,5	104,4	0,0065	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
10,5 FA	2,4	146,7	0,0063	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
0,5 GL	25,7	18,9	0,0086	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
2,5 GL	20,8	17,9	0,0066	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
4,5 GL	5,1	53,5	0,0048	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
6,5 GL	3,7	95,0	0,0062	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
8,5 GL	0,6	422,8	0,0042	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
10,5 GL	0,1	1601,2	0,0041	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
0,5 KT	30,1	16,0	0,0085	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
2,5 KT	12,4	47,4	0,0104	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
4,5 KT	1,9	233,8	0,0080	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
6,5 KT	2,5	246,7	0,0107	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
8,5 KT	0,5	701,8	0,0063	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
10,5 KT	0,6	800,6	0,0078	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)
Whatman GF/A	58,3	11,9	0,0123	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> CPE)

## ANEKS

**Tabela A4.** Zestawienie wartości rezystancji zastępczej ( $R_s$ ), przewodnictwa właściwego obliczonego na podstawie CV i GCD ( $C_{wł}$ ) oraz retencji pojemności poszczególnych EDLC wyznaczonych w badaniach eliminacyjnych.

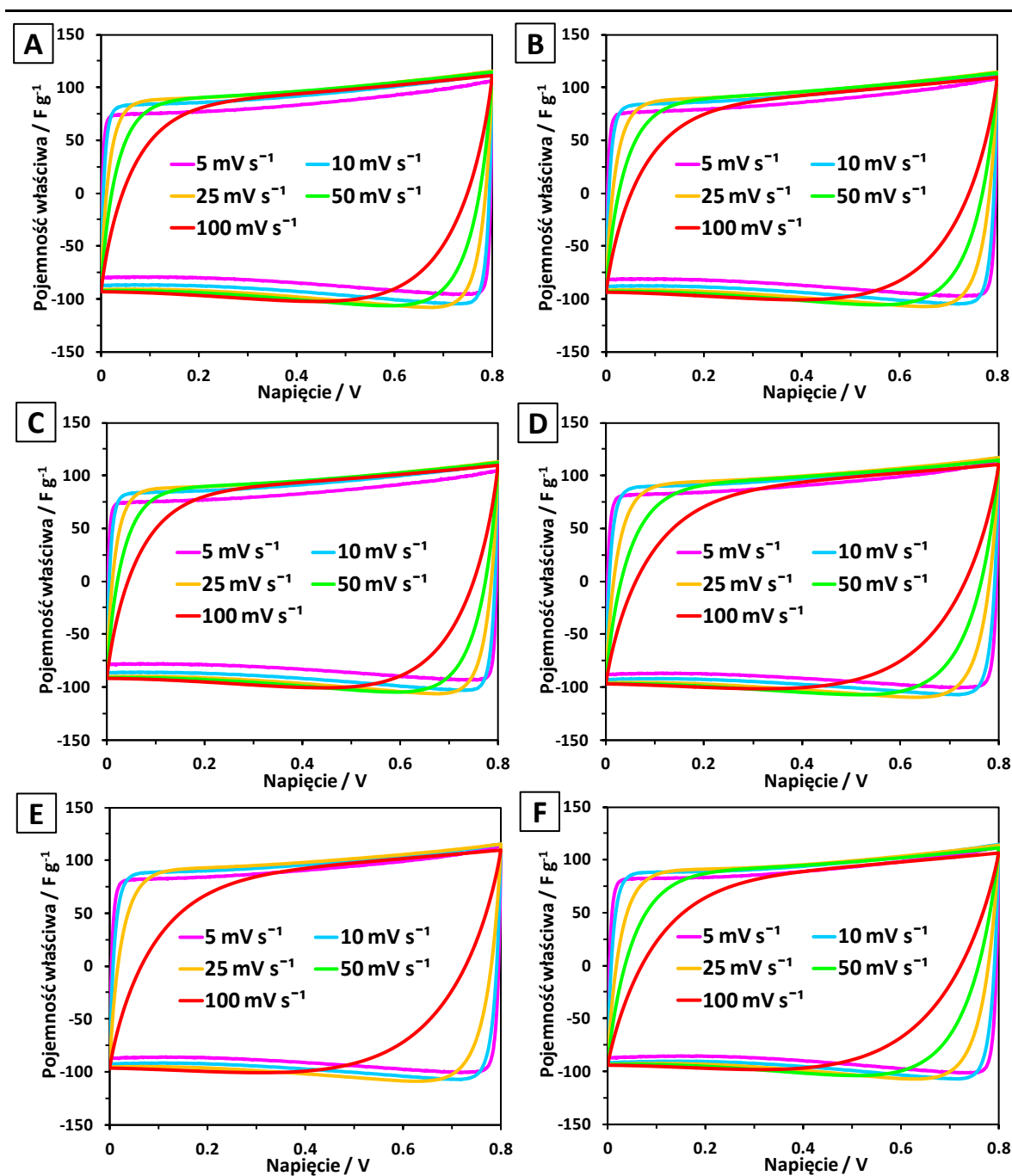
EDLC	$R_s / \Omega$	$C_{wł} (CV\ 10\ mV\ s^{-1}) / F\ g^{-1}$		Retencja z CV / %	$C_{wł} (GCD\ 0 - 0,8\ V) / F\ g^{-1}$		Retencja z GCD / %
		przed GCD	po 1000. GCD		1. cykl	1000. cykl	
<b>CS</b>	1,3	71	76	107	103	101	98
<b>0,5 AG</b>	1,4	73	78	107	106	103	97
<b>2,5 AG</b>	1,4	73	77	105	106	103	97
<b>4,5 AG</b>	1,4	72	76	106	104	103	99
<b>6,5 AG</b>	1,8	76	80	105	108	106	98
<b>8,5 AG</b>	1,9	75	79	105	108	106	98
<b>10,5 AG</b>	2,2	74	79	107	107	104	97
<b>0,5 Alg</b>	1,2	70	74	106	101	99	98
<b>2,5 Alg</b>	1,3	72	76	106	104	102	98
<b>4,5 Alg</b>	1,2	75	79	105	107	105	98
<b>6,5 Alg</b>	1,2	72	77	107	104	102	98
<b>8,5 Alg</b>	1,3	74	78	105	103	102	99
<b>10,5 Alg</b>	1,2	71	75	106	102	100	98
<b>0,5 DAF</b>	1,2	73	79	108	106	105	99
<b>2,5 DAF</b>	1,5	73	77	105	106	104	98
<b>4,5 DAF</b>	1,4	69	74	107	100	99	99
<b>6,5 DAF</b>	1,4	71	75	106	101	100	99
<b>8,5 DAF</b>	1,6	73	77	105	102	100	98
<b>10,5 DAF</b>	1,8	72	77	107	103	102	99
<b>0,5 ECH</b>	1,6	73	78	107	102	101	99
<b>2,5 ECH</b>	1,3	71	75	106	102	99	97

## ANEKS

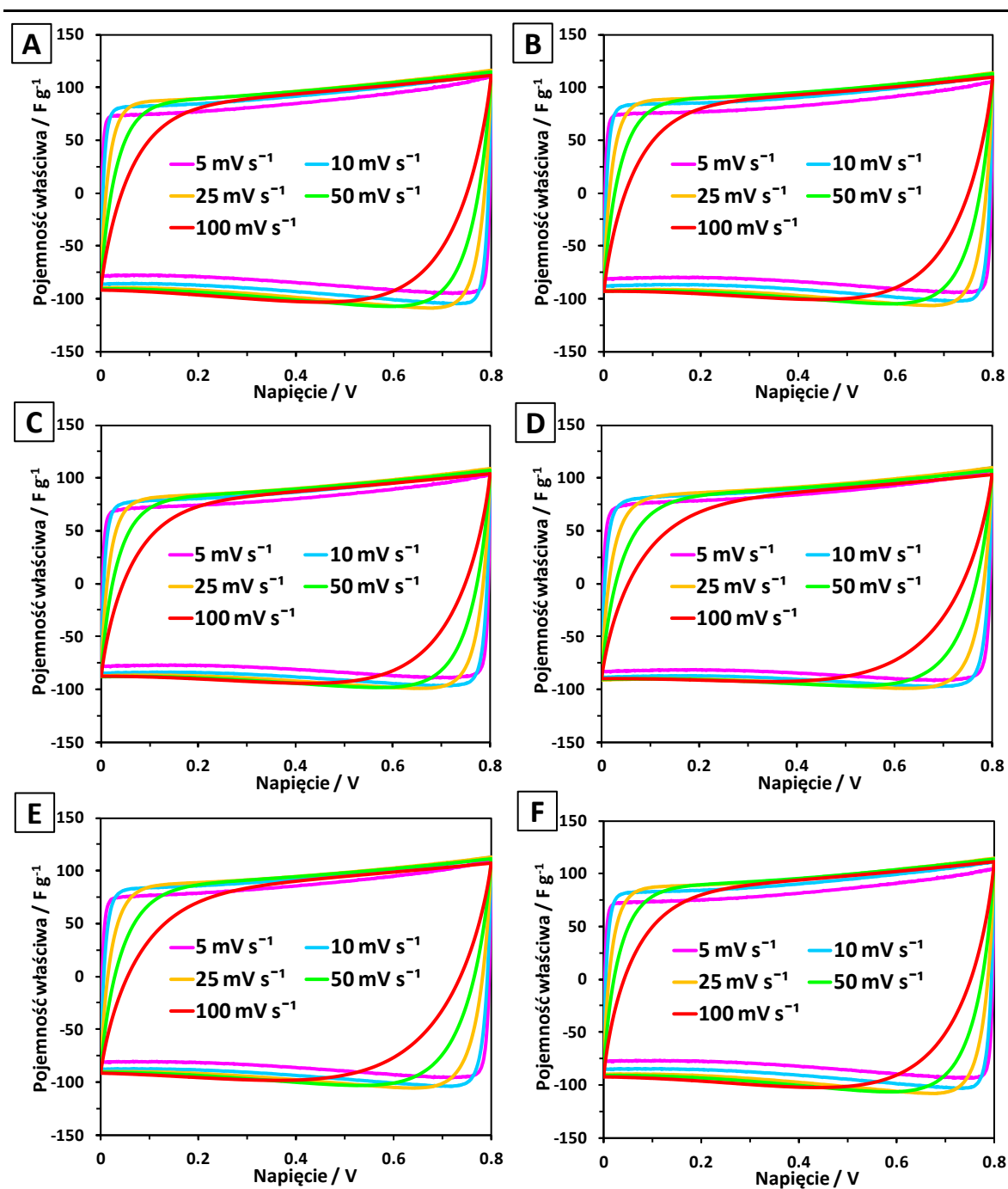
**Tabela A4. Cd.** Zestawienie wartości rezystancji zastępczej ( $R_s$ ), przewodnictwa właściwego obliczonego na podstawie CV i GCD ( $C_{wt}$ ) oraz retencji pojemności poszczególnych EDLC wyznaczonych w badaniach eliminacyjnych.

EDLC	$R_s / \Omega$	$C_{wt} (CV\ 10\ mV\ s^{-1}) / F\ g^{-1}$		Retencja z CV / %	$C_{wt} (GCD\ 0 - 0,8\ V) / F\ g^{-1}$		Retencja z GCD / %
		przed GCD	po 1000. GCD		1. cykl	1000. cykl	
<b>4,5 ECH</b>	1,3	70	74	106	100	98	98
<b>6,5 ECH</b>	1,4	71	76	107	103	100	97
<b>8,5 ECH</b>	1,5	73	77	105	105	103	98
<b>10,5 ECH</b>	1,3	72	77	107	105	104	99
<b>0,5 FA</b>	1,3	76	80	105	106	106	98
<b>2,5 FA</b>	1,4	74	79	107	107	106	99
<b>4,5 FA</b>	1,5	73	83	114	120	116	97
<b>6,5 FA</b>	1,4	74	78	105	106	104	98
<b>8,5 FA</b>	1,5	75	79	105	106	104	98
<b>10,5 FA</b>	1,7	74	78	105	103	101	98
<b>0,5 GL</b>	1,4	75	79	105	106	104	98
<b>2,5 GL</b>	1,5	74	79	107	105	104	99
<b>4,5 GL</b>	1,8	74	79	107	108	106	98
<b>6,5 GL</b>	2,3	71	76	107	103	101	98
<b>8,5 GL</b>	2,1	73	77	105	103	100	97
<b>10,5 GL</b>	3,8	71	74	104	102	100	98
<b>0,5 KT</b>	1,4	73	78	107	105	103	98
<b>2,5 KT</b>	1,7	80	84	105	113	108	96
<b>4,5 KT</b>	2,0	80	84	105	112	108	96
<b>6,5 KT</b>	3,1	62	69	111	–	–	–
<b>8,5 KT</b>	6,7	49	57	116	–	–	–
<b>10,5 KT</b>	39,5	17	35	206	–	–	–
<b>Whatman GF/A</b>	0,9	70	75	107	105	103	98

## ANEKS

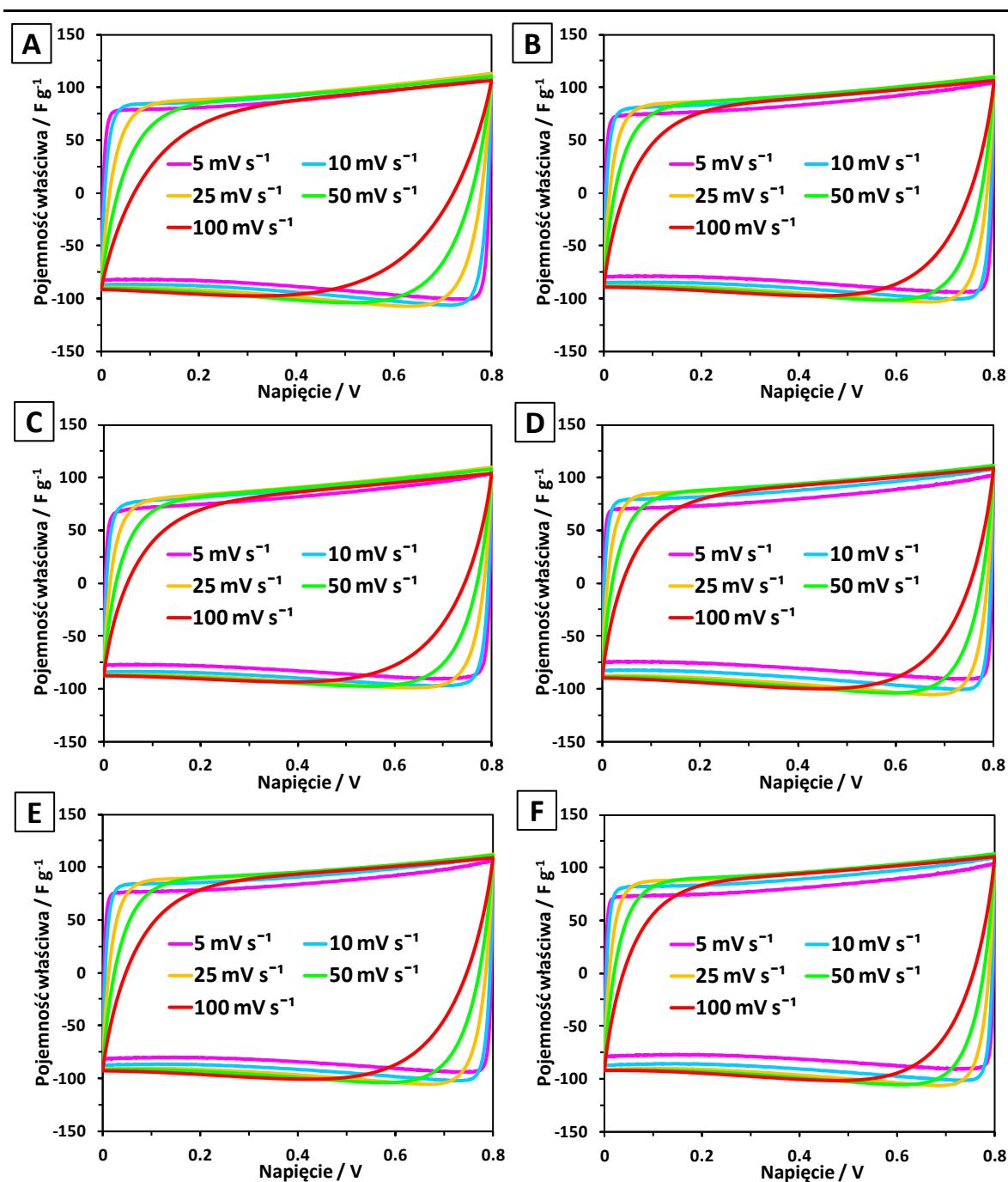


**Rysunek A7.** Porównanie krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych przy zastosowaniu różnych szybkości polaryzacji ( $5 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej aldehydem glutarowym: 0,5 AG (A), 2,5 AG (B), 4,5 AG (C), 6,5 AG (D), 8,5 AG (E) i 10,5 AG (F).



**Rysunek A8.** Porównanie krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych przy zastosowaniu różnych szybkości polaryzacji (5 – 100  $mV s^{-1}$ ) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej dialdehydem ftalowym: 0,5 DAF (A), 2,5 DAF (B), 4,5 DAF (C), 6,5 DAF (D), 8,5 DAF (E) i 10,5 DAF (F).

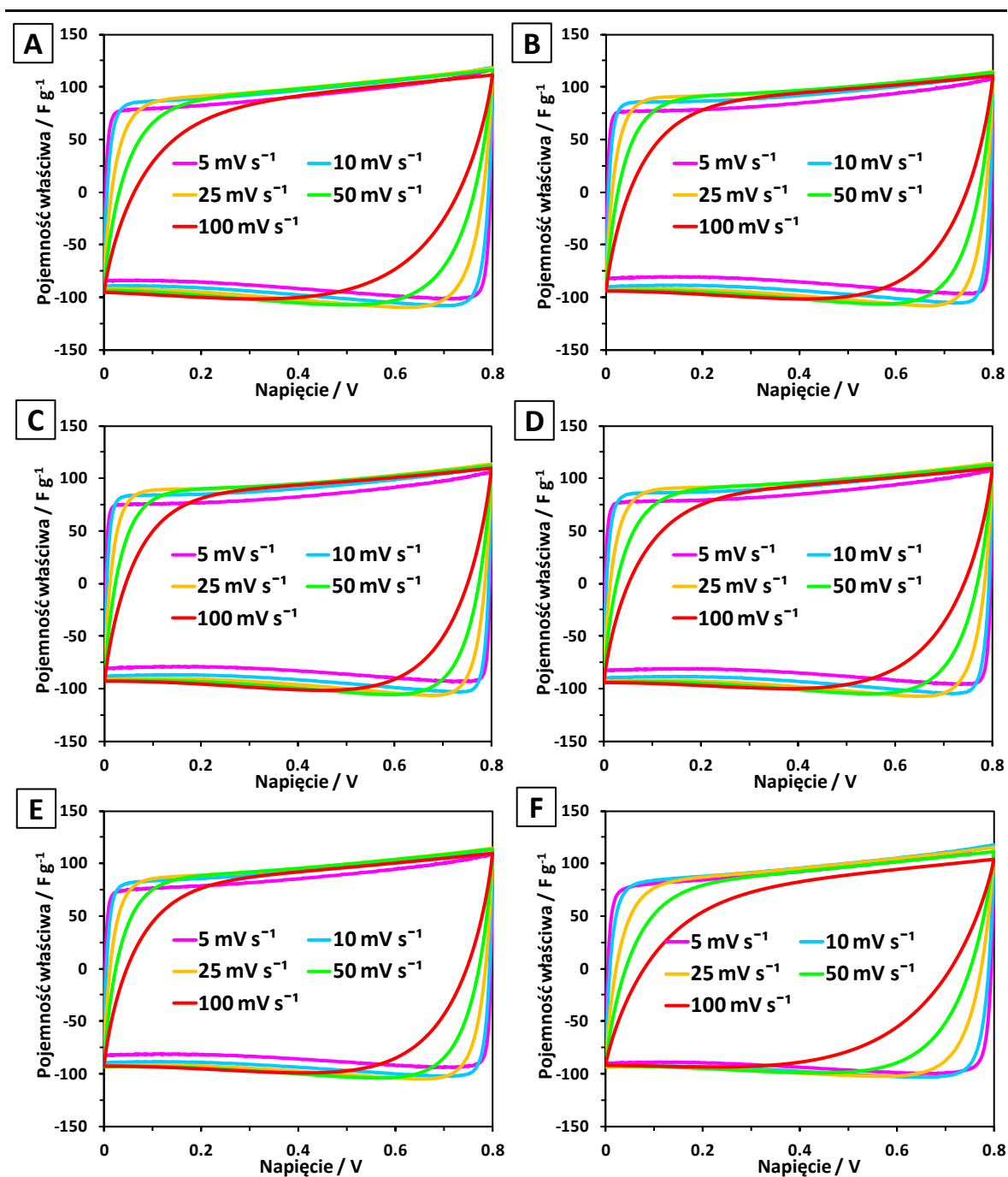
## ANEKS



**Rysunek A9.** Porównanie krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych przy zastosowaniu różnych szybkości polaryzacji (5 – 100 mV s<sup>-1</sup>) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej epichlorohydryną: 0,5 ECH (A), 2,5 ECH (B), 4,5 ECH (C), 6,5 ECH (D), 8,5 ECH (E) i 10,5 ECH (F).

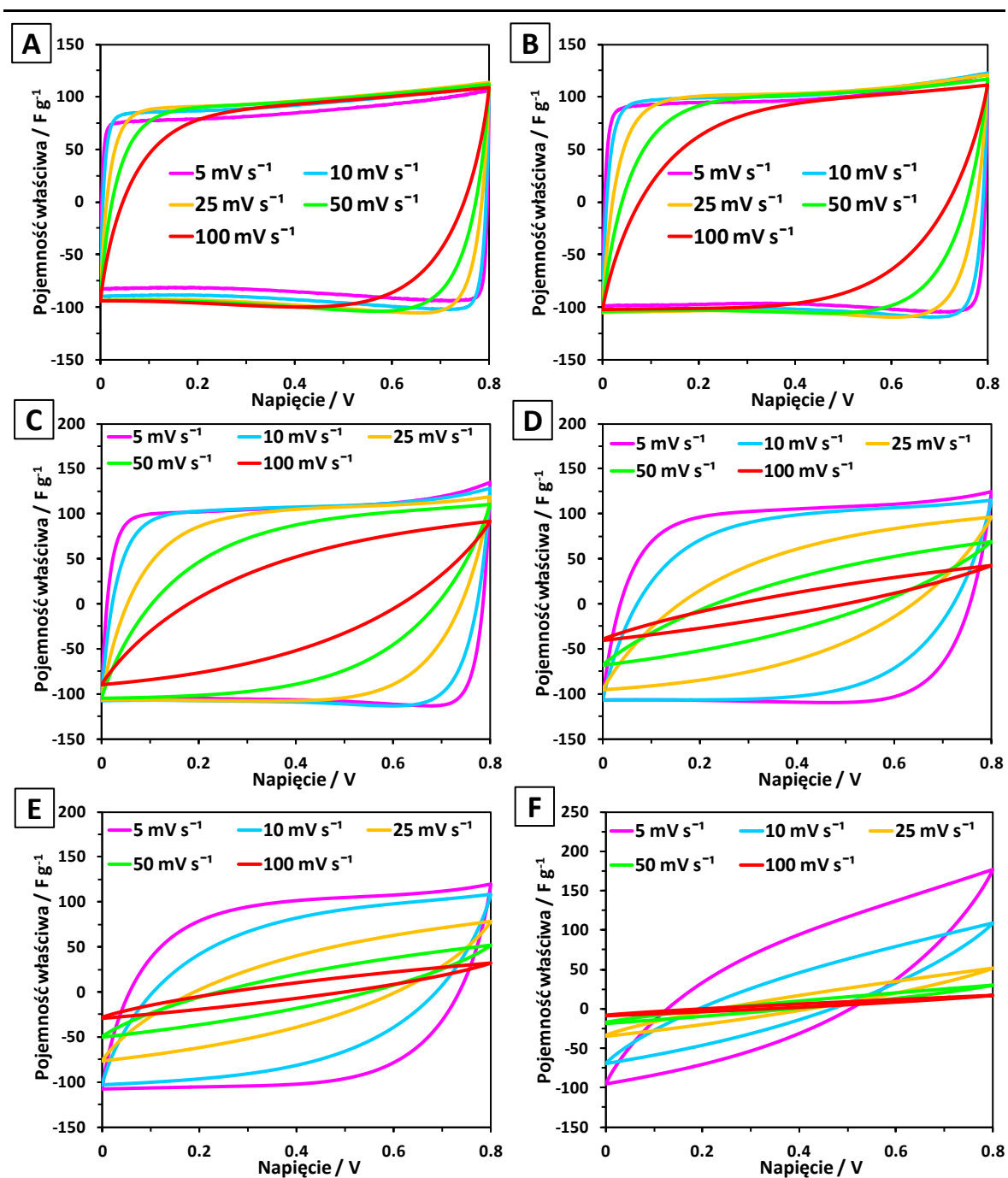


## ANEKS

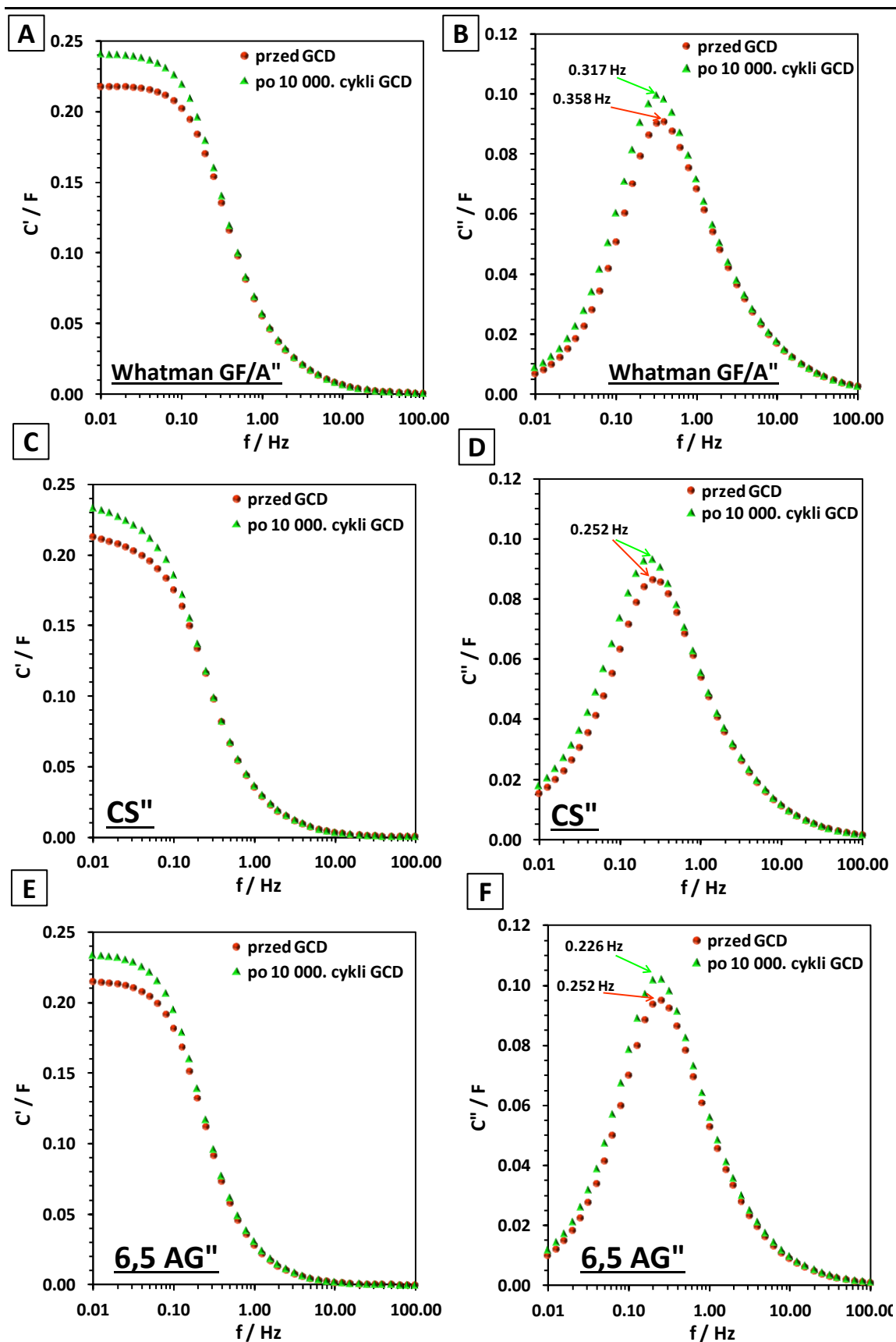


**Rysunek A10.** Porównanie krzywych voltamperometrycznych zarejestrowanych przy zastosowaniu różnych szybkości polaryzacji ( $5 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej formaldehydem: 0,5 FA (A), 2,5 FA (B), 4,5 FA (C), 6,5 FA (D), 8,5 FA (E) i 10,5 FA (F).

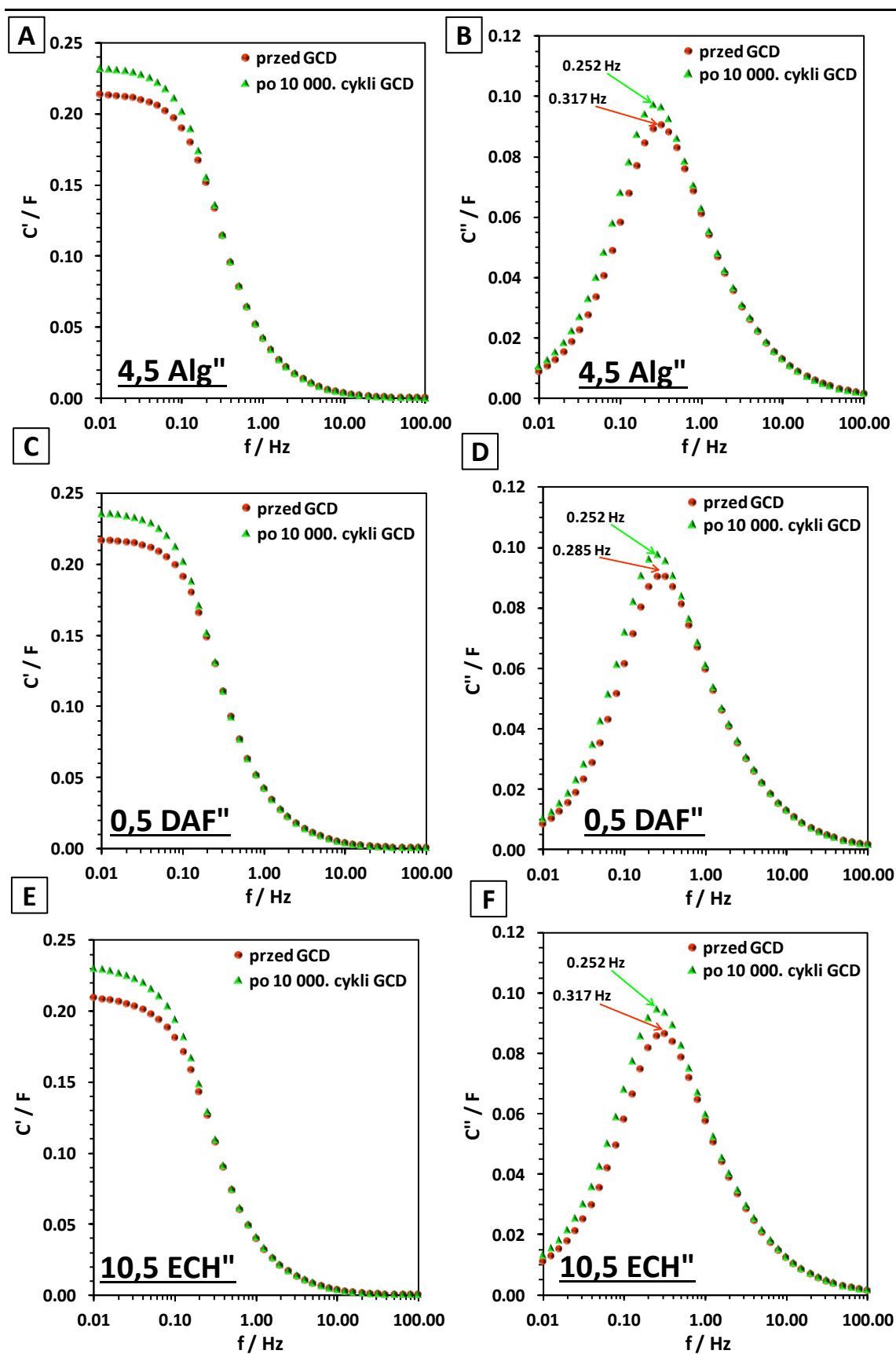
## ANEKS



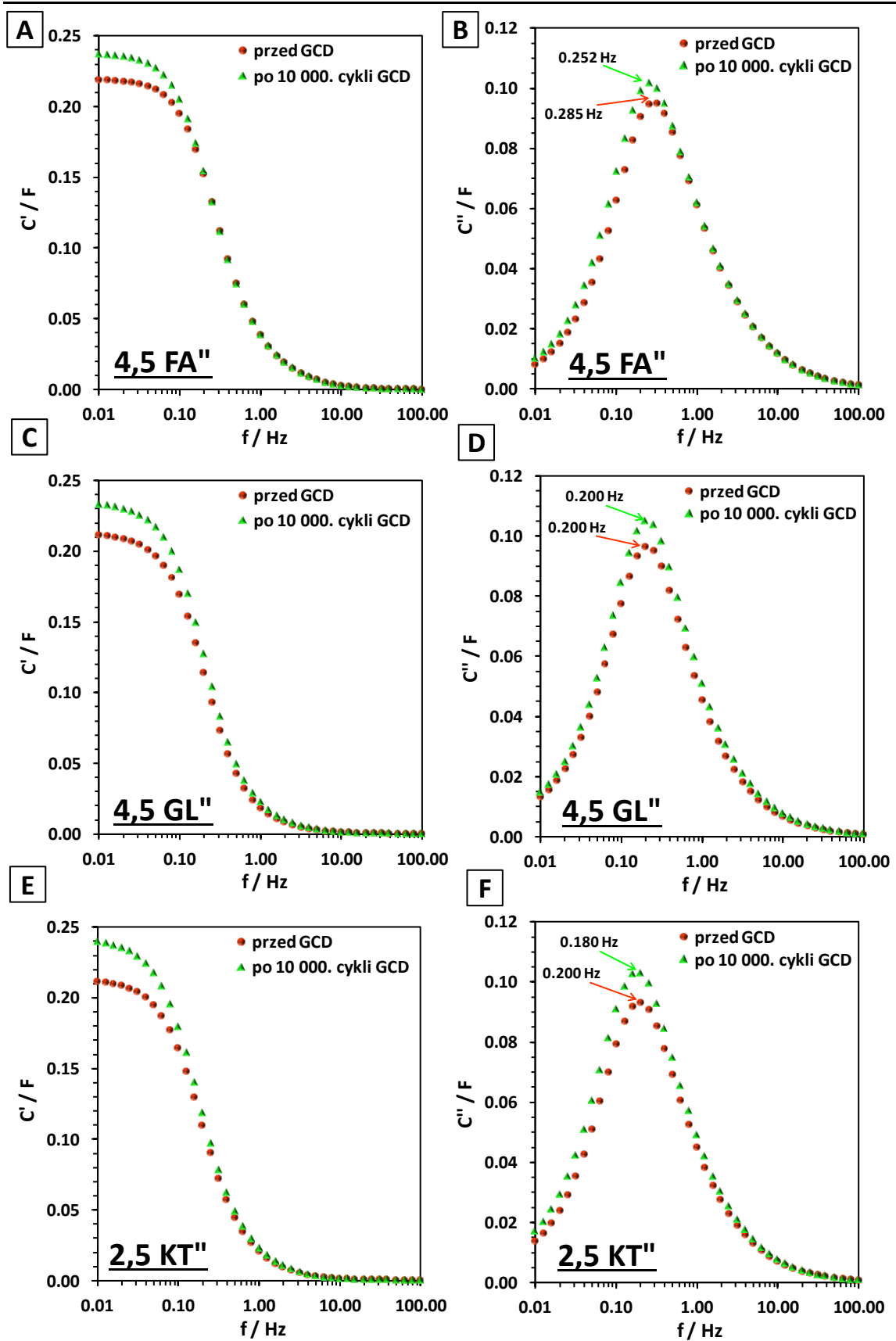
**Rysunek A11.** Porównanie krzywych voltamperometrycznych zarejestrowanych przy zastosowaniu różnych szybkości polaryzacji ( $5 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) dla EDLC z elektrolitem hydrożelowym na bazie matrycy chitozanowej modyfikowanej kwasem taninowym: 0,5 KT (A), 2,5 KT (B), 4,5 KT (C), 6,5 KT (D), 8,5 KT (E) i 10,5 KT (F).



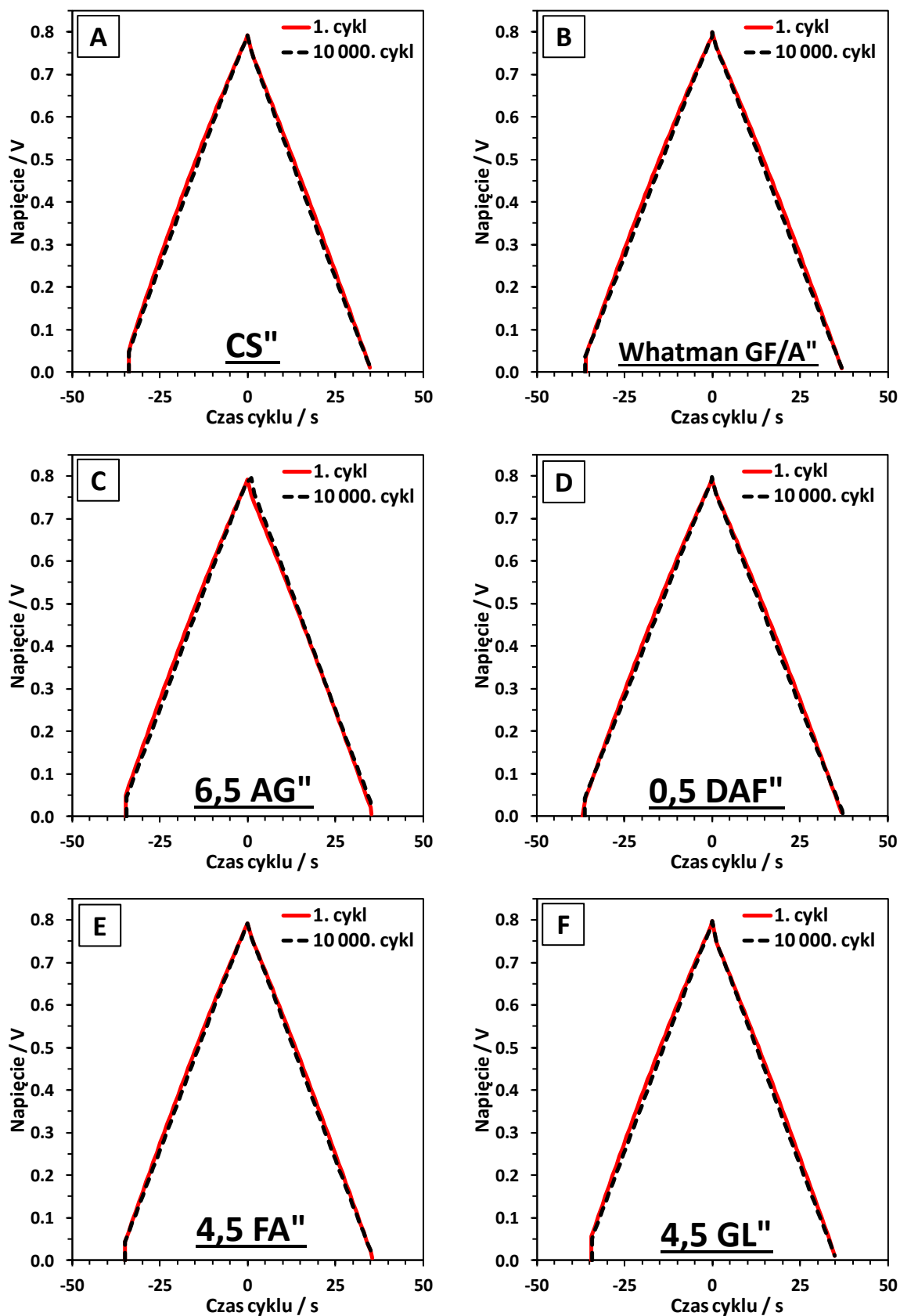
**Rysunek A12.** Zestawienie zależności części rzeczywistej pojemności ( $C'$ ) i części urojonej pojemności ( $C''$ ) od częstotliwości dla EDLC: Whatman GF/A'' (A i B), CS'' (C i D) oraz 6,5 AG'' (E i F).



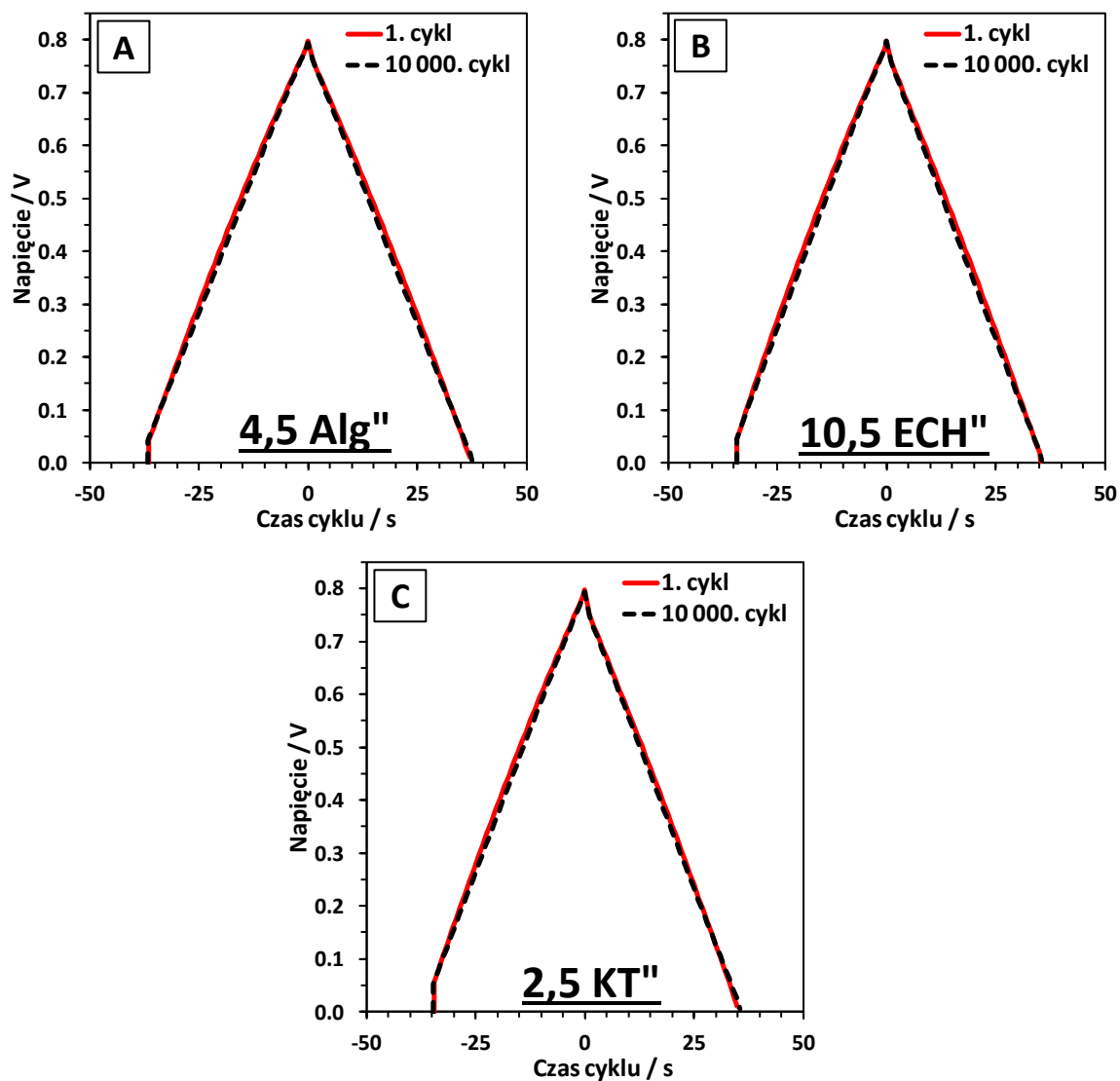
**Rysunek A13.** Zestawienie zależności części rzeczywistej pojemności ( $C'$ ) i części urojonej pojemności ( $C''$ ) od częstotliwości dla EDLC: 4,5 Alg'' (A i B), 0,5 DAF'' (C i D) oraz 10,5 ECH'' (E i F).



**Rysunek A14.** Zestawienie zależności części rzeczywistej pojemności ( $C'$ ) i części urojonej pojemności ( $C''$ ) od częstotliwości dla EDLC: 4,5 FA" (A i B), 4,5 GL" (C i D) oraz 2,5 KT" (E i F).



**Rysunek A15.** Zestawienie krzywych pierwszego i dziesiętosiędnego cyklu GCD zarejestrowane dla EDLC CS'' (A) Whatman GF/A'' (B), a także innych kondensatorów z elektrolitami na bazie membran modyfikowanych: aldehydem glutarowym (C), dialdehydem ftalowym (D), formaldehydem (E) oraz glioksałem (F).



**Rysunek A16.** Zestawienie krzywych pierwszego i dziesięciotysięcznego cyklu GCD zarejestrowane dla EDLC z elektrolitami na bazie membran modyfikowanych: alginianem sodu (A), epichlorohydryną (B) oraz kwasem taninowym (C).

## STRESZCZENIE

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było wykazanie skuteczności metod modyfikacji membran chitozanowych oraz określenie wpływu rodzaju modyfikatora i jego ilości na wybrane właściwości fizykochemiczne tychże materiałów. Ponadto za cel poboczny przyjęto wykazanie stosowalności wytworzonych membran chitozanowych w formie hydrożelu ( $2M Li_2SO_4$ ) w kondensatorze elektrochemicznym.

Część teoretyczna pracy skoncentrowana jest na przybliżeniu zagadnień związanych z chemią oraz fizykochemią polisacharydów pochodzenia naturalnego, w szczególności chityny i chitozanu. Szczegółowo omówiono tu budowę łańcucha polimerowego, występujące oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe, rozpuszczalność, strukturę krystaliczną oraz zakres zastosowań tychże polisacharydów. Ponadto osobny rozdział poświęcono zagadnieniu formowania i modyfikacji membran polisacharydowych, ze szczególnym uwzględnieniem czynników ograniczających zjawisko pęcznienia chitozanu w roztworach wodnych. Natomiast zwieńczenie tej części dysertacji stanowi kompleksowe omówienie ogólnej zasady działania i budowy kondensatora elektrochemicznego w ramach, którego dokonano szczegółowego przeglądu literaturowego dotyczącego stosowania w tego typu urządzeniach komponentów na bazie chitozanu.

W pierwszym etapie części doświadczalnej pracy opisano zastosowaną metodykę formowania i modyfikacji membran chitozanowych, którą była technika sieciowania w objętości roztworu chitozanu. Metoda ta polegająca na dodaniu do bazowego roztworu chitozanu odpowiedniej ilości wodnego roztworu czynnika modyfikującego, a następnie homogenizacji mieszaniny reakcyjnej i uformowaniu membrany przez odparowanie rozpuszczalnika, dała świetne rezultaty w przypadku wszystkich siedmiu zastosowanych modyfikatorów chitozanu (aldehid glutarowy, alginian sodu, dialdehyd ftalowy, epichlorohydryna, formaldehyd, glioksal i kwas taninowy). W ten sposób przygotowano 43 bazujące na chitozanie membrany charakteryzujące się różną zawartością czynnika modyfikującego.

W drugim etapie badań wykonano podstawową charakterystykę fizykochemiczną wytworzonych membran przy pomocy spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) oraz pomiaru kąta zwilżania. Ponadto określono skuteczność poszczególnych modyfikacji prowadząc badanie pęcznienia w elektrolicie wodnym ( $2M Li_2SO_4$ ). Ustalono, iż wszystkie zastosowane warianty modyfikacji niezależnie od typu oddziaływań cząsteczki modyfikatora z łańcuchem polimerowym chitozanu, mają istotny wpływ zarówno na swobodną energię powierzchniową jak i zjawisko ograniczenia absorpcji wodnego elektrolitu przez membranę chitozanową. Pod względem skuteczności ograniczenia zjawiska pęcznienia, przy zachowaniu warunku jak najniższego stężenia modyfikatora w membranie, jako wiodący wskazano dialdehyd ftalowy.

Kolejny etap opisywanych w niniejszej pracy badań polegał na przeprowadzeniu podstawowej charakterystyki elektrochemicznej membran w stanie hydrożelu oraz wytypowaniu



na jej podstawie materiałów wykazujących największy potencjał aplikacyjny jako pseudostałe elektrolity polimerowe w kondensatorze podwójnej warstwy elektrycznej (EDLC). W ramach tej części pracy zbadano przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) przewodnictwo właściwe wytworzonych materiałów w stanie hydrożelu ( $2M Li_2SO_4$ ) i na podstawie otrzymanych wyników ustalono, iż zastosowane modyfikacje matrycy polimerowej mają negatywny wpływ na wartość tego parametru w odniesieniu do niemodyfikowanej membrany chitozanowej. Pomimo to większość wytworzonych hydrożeli charakteryzowała się jednak wystarczająco wysokim przewodnictwem właściwym, aby rozpatrywać je jako potencjalny pseudostały elektrolit polimerowy i jedynie ekstremalne zredukowanie efektu pęcznienia w przypadku modyfikacji glioksałem czy kwasem taninowym powodowało niemal całkowity zanik zdolności przewodzenia hydrożelu.

W celu zbadania wpływu modyfikacji membran chitozanowych na ich właściwości elektrochemiczne, wytworzono z nich pseudostałe elektrolity polimerowe i zastosowano jako komponent w EDLC. W trakcie wstępnej charakterystyki elektrochemicznej wykonano testy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS), woltamperometrii cyklicznej (CV) i galwanostatycznego ładowania/rozładowania (GCD) które ujawniły, iż większość EDLC z hydrożelowymi elektrolitami polimerowymi na bazie chitozanu wykazuje wysoką i zbliżoną do prób odniesienia pojemność właściwą oraz dobrą stabilność cykliczną. Jednakże nie zaobserwowano jednoznacznej dominacji jednej tylko formy modyfikacji pod względem poprawy osiągnięć urządzenia. W związku z tym dalszej szczegółowej analizie strukturalnej oraz elektrochemicznej poddano niektóre z wariantów modyfikowanych membran chitozanowych, eliminując zmienną w postaci stężenia czynnika modyfikującego w matrycy polisacharydowej.

Wybrane w poprzednim etapie membrany na bazie chitozanu poddano dodatkowym badaniom strukturalnym i wytrzymałościowym, w tym: skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) czy mikroskopii sił atomowych (AFM). Analiza obrazów SEM topografii powierzchni oraz warstwowej struktury wewnętrznej modyfikowanych membran chitozanowych jednoznacznie wykazała, iż wszystkie wykorzystane czynniki modyfikujące charakteryzowały się dobrą kompatybilnością z matrycą chitozanową. Natomiast wyniki przeprowadzonych badań AFM pozwoliły stwierdzić, iż rodzaj czynnika modyfikującego może mieć istotny wpływ na podatność danej membrany na odkształcenia.

Rozszerzona charakterystyka elektrochemiczna EDLC wytworzonych na bazie wybranych zmodyfikowanych membran chitozanowych, mająca na celu dostarczyć informacji dotyczących stosowności i stabilności elektrochemicznej danych hydrożeli ( $2M Li_2SO_4$ ) w przypadku wielu tysięcy cykli pracy, obejmowała testy EIS, CV oraz GCD. Na podstawie badań GCD (10000 cykli;  $0 - 0,8 V$ ) wykazano, iż wartość pojemności właściwej na przestrzeni 10000 tysięcy cykli pracy wyznaczona dla wszystkich EDLC z elektrolitami hydrożelowymi na bazie modyfikowanych membran chitozanowych jest wyższa niż dla EDLC z niemodyfikowaną membraną chitozanową ( $101 F g^{-1}$ ). Ponadto zaobserwowano, iż dzięki niebywalej stabilności cyklicznej EDLC

z membranami modyfikowanymi dialdehydem ftalowym ( $107 \text{ F g}^{-1}$  w 10000 cyklu GCD) czy aldehydem glutarowym ( $106 \text{ F g}^{-1}$  w 10000 cyklu GCD) przewyższają wartościami pojemności właściwej nawet próbę odniesienia z komercyjnym separatorem z włókna szklanego (Whatman GF/A;  $105 \text{ F g}^{-1}$  w 10000 cyklu).

## ABSTRACT

The aim of the doctoral dissertation was to determine the influence of the type and concentration of crosslinking agents on the physicochemical and electrochemical properties of modified chitosan membranes and to demonstrate the utility of them as a hydrogel electrolyte (2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) for electrochemical capacitors.

Theoretical part of this dissertation was prepared in order to present issues concerning the chemistry and physicochemistry of biopolysaccharides, especially chitin and chitosan. In this part of paper, information on the intra- and intermolecular interactions, solubility, crystallinity and technological applications of these polysaccharides were discussed in detail. Moreover, separate chapters were dedicated to the issues of formation and modification of polysaccharide membranes (especially with chitosan crosslinking agents) and applications of the chitosan-based components within the electrostatic double-layer capacitors (EDLCs).

In the first stage of research, modified chitosan membranes were formed by the solution casting and solvent evaporation methods. This process, was carried out by simple mixing of the homogeneous chitosan solution with aqueous solution of modifying agent in different molar ratios and forming the membrane by evaporating the solvent. Seven chitosan modifiers were used (glutaraldehyde, sodium alginate, phthalic dialdehyde, epichlorohydrin, formaldehyde, glyoxal, tannic acid) and total of 43 modified chitosan-based membranes with different crosslinking agent concentration were prepared.

In the second stage of research, the physicochemical properties of fabricated chitosan-based membranes were characterized by various research techniques, such as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle measurements and swelling ratio test in aqueous 2M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  solution. The use of these experimental methods made it possible to determine the impact of type of modifying agent and its concentration within the chitosan-based membrane on both: the surface free energy and the water electrolyte absorption phenomenon. In terms of the swelling reduction, it was found that in the lowest concentration of crosslinking agent within the chitosan membrane, the phthalic dialdehyde was the most efficient.

Further, the hydrogel electrolytes were prepared by immersing the modified chitosan-based membranes in 2M aqueous solution of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  until the stable hydrogels were formed, and a detailed analysis of their physicochemical and electrochemical properties was made. Subsequently, all investigated hydrogel electrolytes were evaluated in term of their application potential as quasi-solid state polymer electrolytes in EDLCs. In this part of the research, the ionic conductivity of the modified chitosan-based membranes in the form of a hydrogel was measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Analysis of the ionic conductivity values revealed, that the crosslinking of the chitosan-based polymer matrix had a negative impact on this parameter in comparison to the unmodified chitosan membrane. Nevertheless, almost all examined chitosan-based hydrogels shows sufficiently high value of ionic conductivity to be considered as a potential

quasi-solid state polymer electrolyte in EDLCs and only an extreme reduction of the swelling ratio (glyoxal or tannic acid modifications) can cause almost complete loss of hydrogel conductivity.

In order to determine the influence of the type and concentration of crosslinking agents on the electrochemical properties of modified chitosan membranes the hydrogel materials based on them were used as a quasi-solid state electrolyte for assembling symmetric EDLC test cells. The electrochemical performance of the EDLCs were investigated by common electrochemical methods such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge (GCD). Preliminary studies revealed that almost all tested EDLCs with modified chitosan-based hydrogel electrolytes have shown high specific capacity and good cyclic stability comparable even with the reference cell with glass fiber membrane as the separator. Based on the results the most promising membranes were selected for further detailed structural and electrochemical analysis.

Selected modified chitosan membranes were analyzed in details using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) techniques. Examination of the topography of the modified chitosan membranes shows a homogeneous and fine grained surface. This may indicate that the modifying agents used exhibit good compatibility with the chitosan matrix. Moreover, the AFM studies shows that the type of modifying agent may have a significant impact on the Young's modulus.

The final part of the electrochemical studies included detailed EIS, CV and GCD tests of EDLCs with selected chitosan-based hydrogel electrolytes. Extended GCD studies (10 000<sup>nd</sup> cycles; 0 – 0.8 V) proved that crosslinking of the chitosan polymer matrix can significantly improve the electrochemical performance of EDLC compared with the reference test cell with unmodified chitosan-based hydrogel as electrolyte (101 F g<sup>-1</sup>). Moreover, due to the incredible cyclic stability of EDLCs with hydrogels modified by phthalic dialdehyde (107 F g<sup>-1</sup> in 10 000<sup>th</sup> GCD cycle) and glutaraldehyde (106 F g<sup>-1</sup> in 10 000<sup>th</sup> GCD cycle), their specific capacity exceed even the values obtained for the reference test cell with a commercial glass fiber separator (Whatman GF/A; 105 F g<sup>-1</sup> in the 10 000<sup>th</sup> cycle).

## AKTYWNOŚĆ NAUKOWA

### Publikacje naukowe:

1. I. Stępnia\*<sup>\*</sup>, M. Galiński, **K. Nowacki**, M. Wysokowski, P. Jakubowska, V.V. Bazhenov, T. Leisegang, H. Ehrlich, T. Jesionowski,  
*A novel chitosan/sponge chitin origin material as a membrane for supercapacitors preparation and characterization*  
RSC Advances, **6** (2016) 4007–4013, IF: 3,108
2. **K. Nowacki**\*<sup>\*</sup>, M. Galiński, I. Stępnia\*<sup>\*</sup>,  
*Synthesis and characterization of modified chitosan membranes for applications in electrochemical capacitor*  
Electrochimica Acta, **320** (2019) 134632, IF: 6,338
3. **K. Nowacki**\*<sup>\*</sup>, I. Stępnia\*<sup>\*</sup>, T. Machałowski, M. Wysokowski, I. Petrenko, C. Schimpf, D. Rafaja, E. Langer, A. Richter, J. Ziętek, S. Pantovic, A. Voronkina, V. Kovalchuk, V. Ivanenko, Y. Khrunyk, R. Galli, Y. Joseph, M. Gelinsky, T. Jesionowski, H. Ehrlich,  
*Electrochemical method for isolation of chitinous 3D scaffolds from cultivated *Aplysina aerophoba* marine demosponge and its biomimetic application*  
Applied Physics A, **126** (2020) 368, IF: 2,584
4. **K. Nowacki**\*<sup>\*</sup>, I. Stępnia\*<sup>\*</sup>, E. Langer, M. Tsurkan, M. Wysokowski, I. Petrenko, Y. Khrunyk, A. Fursov, M. Bo, G. Bavestrello, Y. Joseph, H. Ehrlich\*<sup>\*</sup>,  
*Electrochemical Approach for Isolation of Chitin from the Skeleton of the Black Coral *Cirrhopathes* sp. (*Antipatharia*)*  
Marine Drugs, **18** (2020) 297, IF: 4,762
5. T. Krupska, M. Wysokowski\*<sup>\*</sup>, I. Petrenko, Y. Khrunyk, **K. Nowacki**, H. Ehrlich, V. Turov\*<sup>\*</sup>,  
<sup>1</sup>H NMR spectroscopy study of structural water in rehydrated biocomposite of *Spongilla lacustris* freshwater demosponge origin  
Applied Physics A, **126** (2020) 667, IF: 2,584
6. **K. Nowacki**\*<sup>\*</sup>, M. Galiński, I. Stępnia\*<sup>\*</sup>,  
*Synthesis and characterization of chitosan/sodium alginate blend membrane for application In electrochemical capacitor*  
PCACD, **25** (2020) 174–191, IF: 0,629
7. M. Wysokowski\*<sup>\*</sup>, **K. Nowacki**, F. Jaworski, M. Niemczak, P. Bartczak, M. Sandomierski, A. Piasecki, M. Galiński, T. Jesionowski,  
*Ionic liquid-assisted synthesis of chitin–ethylene glycol hydrogels as electrolyte membranes for sustainable electrochemical capacitors*  
Scientific Reports, **12** (2022) 8861, IF: 4,379

## Udział w konferencjach naukowych:

### Komunikaty ustne:

1. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Effects of chitosan modifications on the electrochemical capacitor parameters*  
XXI konferencja Polskiego Towarzystwa Chitynowego  
Szczecin, 16 – 18.09.2015
2. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Membrany chitozanowe – preparatyka, modyfikacja oraz aplikacja w kondensatorze elektrochemicznym*  
VI Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych – Puzzel 2017  
Wrocław, 1 – 2.04.2017
3. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Chitozan w kondensatorze elektrochemicznym*  
60 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego  
Wrocław, 17 – 21.09.2017
4. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Preparatyka membran chitozanowych oraz ich zastosowanie w kondensatorze elektrochemicznym*  
Konferencja Biologia, Chemia i Środowisko – Spojrzenie Młodych Naukowców  
Kraków, 9.12.2017
5. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Wpływ czynnika modyfikującego na parametry fizykochemiczne membrany chitozanowej*  
61 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego  
Kraków, 17 –21.09.2018

### Prezentacje posterowe:

1. I. Stępniaak\*, M. Galiński, **K. Nowacki**, M. Wysokowski, V. V. Bazhenov, T. Leisegang, T. Jesionowski, H. Ehrlich,  
*Application of the chitosan/chitin sponge composite as electrolyte in the electrochemical capacitor*  
XXI konferencja Polskiego Towarzystwa Chitynowego  
Szczecin, 16 – 18.09.2015
2. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Modyfikowane membrany chitozanowe w kondensatorze elektrochemicznym*  
I Wielkopolskie Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów  
Poznań, 5.12.2015

3. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Wpływ modyfikacji membrany chitozanowej na parametry kondensatora elektrochemicznego*  
Konferencja NanoBioMateriały – teoria i praktyka  
Toruń, 2 – 3.06.2016
4. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Zastosowanie kompozytu chitozan-TiO<sub>2</sub> w kondensatorze elektrochemicznym*  
Konferencja Biologia, Chemia i Środowisko – Spojrzenie Młodych Naukowców  
Kraków, 9.12.2017
5. **K. Nowacki**\*, I. Stępniaak,  
*Synthesis and characterization of modified chitosan membranes for application in electrochemical capacitor*  
5<sup>th</sup> International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface  
Kraków, 6 – 8.06.2018
6. **K. Nowacki**\*, M. Galiński,  
*Structural characterization of chemically cross-linked chitosan membranes for electrochemical applications*  
6<sup>th</sup> International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface  
Kraków, 6 – 9.06.2021
7. **K. Nowacki**\*, M. Galiński,  
*Chitosan-based hydrogel electrolytes for applications in electrochemical capacitor*  
6<sup>th</sup> International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface  
Kraków, 6 – 9.06.2021
8. M. Wysokowski\*, **K. Nowacki**, M. Niemczak, M. Galiński, T. Jesionowski  
*W kierunku zrównoważonego magazynowania energii: synteza hydrożeli chitynowych jako pseudostalych elektrolitów polimerowych dla kondensatorów elektrochemicznych*  
X Kongres Technologii Chemicznej  
Wrocław, 11 – 14. 05.2022

#### **Udział w projektach badawczych:**

1. Wykonawca/stypendysta projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki – „Nowa generacja materiałów biopolimerowych o specyficznych właściwościach elektrochemicznych”, nr UMO-2015/17/B/ST8/00365.  
Okres trwania: 01.02.2017 – 31.01.2019.  
Kierownik projektu: dr hab. inż. Izabela Stępniaak
2. Kierownik zadania badawczego finansowanego z subwencji na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego młodych naukowców w dyscyplinie nauki chemiczne na PP – „Bioinspirowane materiały membranowe na bazie polisacharydów. Ich synteza, charakterystyka oraz zastosowanie w kondensatorze elektrochemicznym”, nr 0911/SBAD/2108.

Okres trwania: 15.02.2021 – 31.12.2021

Kierownik projektu: mgr inż. Krzysztof Nowacki

**Staż naukowe:**

1. Staż naukowy w TU Bergakademie Freiberg, Institute of Electronic and Sensor Materials (Niemcy), finansowany w ramach programu Erasmus+.

Okres trwania: 10.2019 – 12.2019 (3 miesiące).

2. Staż naukowy w TU Bergakademie Freiberg, Institute of Electronic and Sensor Materials (Niemcy) , finansowany w ramach programu DAAD – One Year Grants for Doctoral Candidates, 2021/2022.

Okres trwania: 10.2021 – 07.2022 (10 miesięcy).