

Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 191–195

*Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 191–195

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-191-195>, EDN: QEQOVI

Научная статья

УДК 544.6.018.49

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА МЕТОДОМ НАБУХАНИЯ

Н. А. Фёдоров<sup>✉</sup>, Н. Ф. Уваров, А. С. Улихин

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН*

*Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

**Фёдоров Никита Александрович**, аспирант, F-nikita08@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-9192-2075>

**Уваров Николай Фавстович**, доктор химических наук, главный научный сотрудник, uvarov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

**Улихин Артем Сергеевич**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ulikhin@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

**Аннотация.** Проведён поиск растворителей для получения полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера методом набухания. Наибольшее набухание наблюдается в N-метил-2-пирролидоне, а максимальная степень набухания достигается за 24 ч при 25°C. Эффект набухания уменьшается с ростом концентрации соли. Ионная проводимость полимерных электролитов достигает максимума  $6\text{--}8\cdot 10^{-4}$  См/см при 5 мас.% соли лития. Методом гальваностатического циклирования показано, что электролит является обратимым по ионам лития и электрохимически стабилен в области напряжений до 4.8 В.

**Ключевые слова:** полиуретановый эластомер, набухание полимера, N-метил-2-пирролидон, тетрафтороборат лития, твёрдый полимерный электролит, стойкость по отношению к литию, электрохимическая стабильность

**Благодарности.** Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00302-П).

**Для цитирования:** Фёдоров Н. А., Уваров Н. Ф., Улихин А. С. Получение полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера методом набухания // Электрохимическая энергетика. 2024. Т. 24, № 4. С. 191–195. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-191-195>, EDN: QEQOVI

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

## Preparation of polymer electrolytes based on polyurethane elastomer by the swelling method

N. A. Fedorov<sup>✉</sup>, N. F. Uvarov, A. S. Ulihin

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences*

*18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Nikita A. Fedorov**, F-nikita08@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0000-9192-2075>

**Nikolai F. Uvarov**, uvarov@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8209-7533>

**Artem S. Ulihin**, ulikhin@solid.nsc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6795-0006>

**Abstract.** The search for solvents to prepare polymer electrolytes based on polyurethane elastomer by swelling method was carried out. The greatest swelling was observed in N-methyl-2-pyrrolidone, and the maximum degree of swelling was reached in 24 hours at 25°C. The swelling effect decreased with increasing the salt concentration. The ionic conductivity of the polymer electrolytes reached the maximum of  $6\text{--}8\cdot 10^{-4}$  S/cm at 5 wt% of lithium salt. Using the method of galvanostatic cycling it was shown that the electrolyte was reversible by lithium ions and electrochemically stable in the voltage range up to 4.8 V.

**Keywords:** polyurethane elastomer, polymer swelling, N-methyl-2-pyrrolidone, lithium tetrafluoroborate, solid polymer electrolyte, resistance to lithium, electrochemical stability

**Acknowledgments.** The work was carried out with partial support from the Russian Science Foundation, project No. 20-13-00302-П.

**For citation:** Fedorov N. A., Uvarov N. F., Ulihin A. S. Preparation of polymer electrolytes based on polyurethane elastomer by the swelling method. *Electrochemical Energetics*, 2024, vol. 24, no. 4, pp. 191–195 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2024-24-4-191-195>, EDN: QEQOVI

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем в разработке литиевых батарей является поиск подходящего электролита [1]. Низкомолекулярные органические вещества, используемые в настоящее время в качестве растворителей электролитов, по своей природе нестабильны на границах раздела электрод/электролит, что приводит к необратимой потере ёмкости во время первого цикла, а также к риску дальнейшего разложения растворителя и соли в течение эксплуатации батареи. Воспламеняемость этих растворителей также вызывает серьёзную озабоченность, поскольку неконтролируемые реакции в таких батареях могут иметь непредсказуемые последствия. Одним из возможных способов решения проблем с безопасностью в литиевых источниках питания является замена жидкого электролита твердыми электролитами с полимерной основой, имеющими более высокую стабильность и безопасность, а также обеспечивающими высокую гибкость элементов конструкции. Подавляющее большинство твёрдых полимерных электролитов с проводимостью по ионам лития основаны на полиэфирах, наиболее распространённым из которых является полиэтиленоксид. Существует ряд других материалов, которые имеют более высокие эксплуатационные характеристики [2], однако большинство из них не обладают высокой ионной проводимостью и необходимыми механическими свойствами. Полиэтиленоксид частично кристаллизуется при низких и умеренных температурах, что приводит к снижению ионной проводимости [3].

Ещё одной широко применяемой группой полимеров для получения твёрдых полимерных электролитов являются поликарбонаты. Поликарбонатные электролиты показыва-

ли хорошую стабильность и эффективность циклирования в литиевых элементах при повышенной температуре, однако при понижении температуры их проводимость резко снижается, что ограничивает использование этих материалов [4].

Одним из альтернативных путей улучшения электрохимических, механических и термических свойств заключается в использовании электролитов на основе блок-сополимеров, в которых каждый блок вносит свой вклад. Обычно один блок обеспечивает хорошую ионную проводимость, в то время как другие – жёсткость и механическую стабильность. Примером таких полимеров является класс полиуретанов. Полиуретановые полимеры состоят из двух непрерывно чередующихся компонентов в структуре: жёсткого уретанового сегмента и мягкого блока на основе простых и сложных полиэфиров или многоатомных спиртов. Существует большое разнообразие в выборе мягкого сегмента, который может быть синтезирован до формирования полиуретановой структуры. Модульный принцип конструкции полиуретанов позволяет, по крайней мере теоретически, отдельно разрабатывать мягкие и жёсткие сегменты для ионной проводимости и механической прочности соответственно [5].

Одним из методов получения твёрдого полимерного электролита на основе полиуретанового эластомера является метод набухания полимерной матрицы в органическом растворителе с растворёнными в нем различными солями [6]. При этом не ясны принципы выбора органического растворителя для конкретного состава полимерной матрицы, не определены характерные времена набухания, в том числе при различной концентрации соли в растворителе.

Целью настоящей работы являлись подбор оптимальных растворителей, входящих в объем полимера, определение характерного времени и оценка электрохимических свойств полимерных электролитов, полученных на основе наиболее перспективного растворителя – N-метил-2-пирролидона (НМП).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навеску ПФЛ 100 (преполимер на основе толуилендиизоцианат TDI, производства ООО «СУРЭЛ», Россия), нагретого до 50°C, смешивали в массовом соотношении 1:6 с нагретым до 110°C отвердителем 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (МОСА, химически чистый, производства Jiangsu Xingyuan Chemical Co. Ltd.), при перемешивании с использованием диссольвера Dispermat CN со скоростью 2500 об./мин в течение 30 с при вакуумировании. Полученную смесь заливали в металлическую форму и нагревали в течение 1 ч при 110°C. Затем форму охлаждали, образец извлекали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе в течение 7 дней перед проведением экспериментов. Из полученных образцов вырезались пластинки, которые помещались в объем растворителя для определения степени и времени предельного набухания. В качестве растворителей были взяты реактивы чистотой не ниже х. ч. без предварительной очистки. Степень набухания  $\alpha$  определяли по значениям конечной ( $m$ ) и начальной ( $m_0$ ) массы образца с помощью соотношения

$$\alpha = \frac{(m - m_0)}{m_0} \cdot 100\%.$$

После набухания проводили измерения проводимости образцов по двухэлектродной схеме с прижимными стальными электродами методом импедансной спектроскопии с помощью измерителя иммитанса E7-25 (ОАО МНИПИ, Беларусь) в области частот 20 Гц – 1 МГц в среде аргона. Сопротивление образца  $R$  определяли из графиков Найквиста подгонкой параметров эквивалентной схемы под экспериментальные дан-

ные. Проводимость  $\sigma$  рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{S},$$

где  $d$  – толщина образца,  $S$  – площадь электродов. Электрохимическую стабильность определяли в ячейке типа Li/электролит/сталь с электролитом, приготовленном с использованием тщательно осушенного раствора, содержащего 5 вес.% LiBF<sub>4</sub> в НМП, методом линейной вольтамперметрии при скорости развёртки напряжения 1 мВ/с.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты, полученные в экспериментах по набуханию полимера в различных растворителях. Интересно, что значение  $\alpha$  не зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Например, полиуретановый эластомер практически не набухает как в воде, так и в диэтиловом эфире. Среди 28 исследованных систем наибольшая степень набухания  $\alpha$  (более 200 вес.%) наблюдается в N-метил-2-пирролидоне (НМП), тетрагидрофуране (ТГФ) и диметилформамиде (ДМФА). Повышенные значения  $\alpha$  в этих растворителях обусловлены тем, что в состав этих веществ входят функциональные группы, образующие комплексы с сегментами полимерной цепи полиуретана. Образование комплексов приводит к деформации цепи и расширению внутреннего пространства полимера между цепями, в которую входят дополнительные молекулы растворителя. Расширение полимерной сетки происходит до тех пор, пока возникающие механические напряжения не достигнут некоторого предельного значения для данного полимера [7, 8]. Для дальнейших исследований были выбраны полимеры, полученные набуханием полимера в чистом растворителе НМП и в растворах LiBF<sub>4</sub> в НМП при различной концентрации соли.

Исследование кинетики набухания показало, что предельное значение степени набухания  $\alpha$  достигается за 24 ч при 25°C

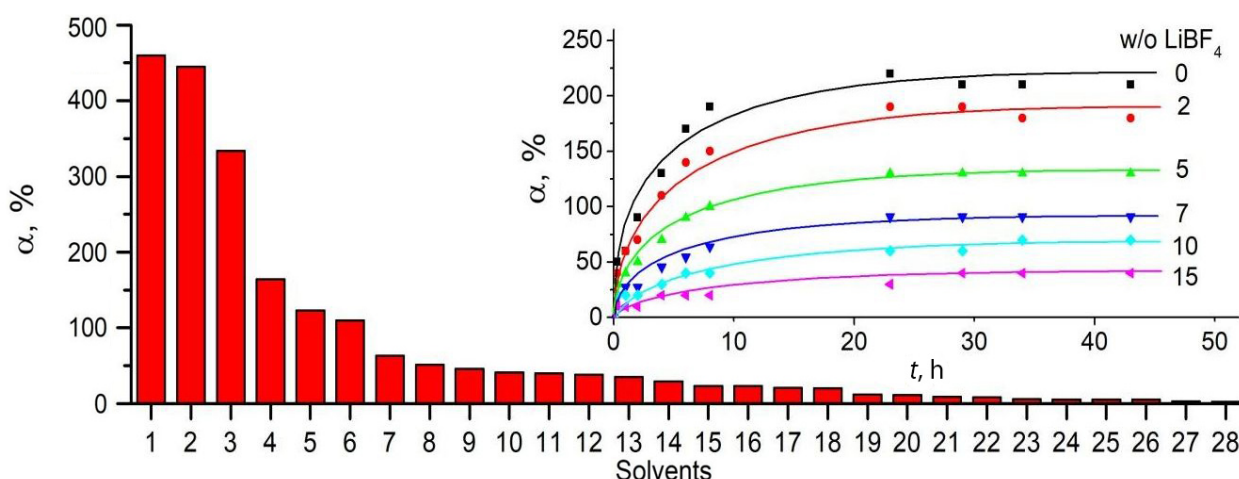


Рис. 1. Значения степени набухания полиуретанового эластомера, полученные в различных растворителях. Цифрами указаны растворители: НМП (1), ТГФ (2), ДМФА (3), циклогексанон (4), ледяная уксусная кислота (5), диметилсульфоксид (6), толуол (7), орто-ксилол (8), бутилацетат (9), метилэтилкетон (10), мета-ксилол (11), гептан (12), ацетон (13), метоксипропилацетат (14), дибутилфталат (15), дибутиламин (16), диэтиловый эфир (17), ацетонитрил (18), триэтиламин (19), изопропиловый спирт (20), трипропиламин (21), диоктил-адипат (22), диизонониловый эфир (23), диоктилсебацат (24), диоктилтерефталат (25), трибутиламин (26), тетраэтоксисилан (27), вода (28). На вставке: кинетика набухания полиуретанового эластомера в растворах  $\text{LiBF}_4$  в НМП при различном весовом содержании соли

Fig. 1. Swelling coefficient values for polyurethane elastomer obtained in various solvents. Numbers correspond to the following solvents: NMP (1), THF (2), DMF (3), cyclohexanone (4), ice vinegar (5), dimethyl sulphoxide (6), toluene (7), ortho-xylene (8), butyl acetate (9), methyl ethyl ketone (10), meta-xylene (11), heptane (12), acetone (13), methoxypropyl acetate (14), dibutyl phthalate (15), dibutylamine (16), diethyl ether (17), acetonitrile (18), triethylamine (19), isopropyl alcohol (20), tripropylamine (21), dioctyl adipate (22), diisononyl ether (23), dioctyl sebacate (24), dioctyl terephthalate (25), tributylamine (26), tetraethoxysilane (27), water (28). In insert: The swelling kinetics for polyurethane elastomer in the solutions of  $\text{LiBF}_4$  in NMP at different weight concentrations of the salt

(см. рис. 1, вставка), это значение сохраняется в диапазоне температур  $-15 - +50^\circ\text{C}$ . Величина предельного значения  $\alpha$  монотонно

уменьшается при увеличении концентрации соли. Наиболее вероятной причиной снижения степени набухания является осмотическое давление раствора, приводящее к вытеснению раствора из объема полимера.

Полученные полимерные электролиты обладают высокой ионной проводимостью.

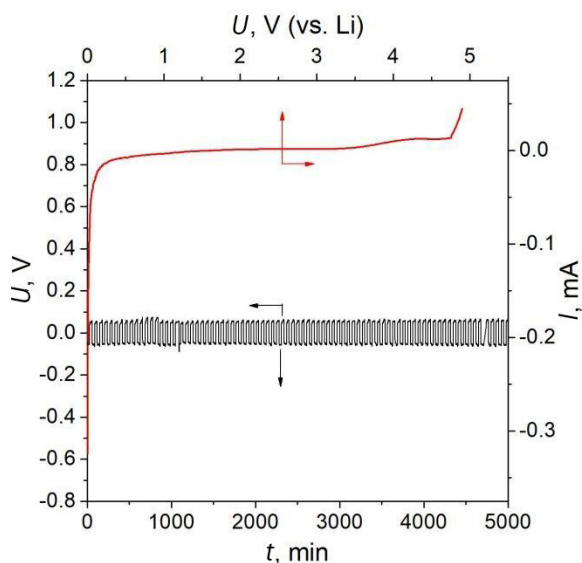


Рис. 2. Кривая гальваностатического циклирования ячейки  $\text{Li}/\text{электролит}/\text{Li}$ , полученная для электролита полиуретановый эластомер – НМП – 5 вес.%  $\text{LiBF}_4$  при плотности тока  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (чёрная кривая) и вольтамперная зависимость ячейки  $\text{Li}/\text{электролит}/\text{сталь}$  с тем же электролитом, полученная при скорости развёртки напряжения  $1 \text{ mV}/\text{с}$  (красная кривая) (цвет онлайн)

Fig. 2. The galvanostatic cycling curve of the  $\text{Li}/\text{electrolyte}/\text{Li}$  cell obtained for the electrolyte polyurethane elastomer – NMP – 5 weight%  $\text{LiBF}_4$  electrolyte at a the current density of  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  (black curve) and the voltammetric dependence of the  $\text{Li}/\text{electrolyte}/\text{steel}$  cell with the same electrolyte obtained at a the voltage sweep rate of  $1 \text{ mV}/\text{s}$  (red curve) (color online)

Ионная проводимость полимерных электролитов достигает значений  $6\text{--}8 \cdot 10^{-4}$  См/см при концентрации 5 вес.% соли лития в НМП. Методом гальваностатического циклирования в ячейке с металлическим литиевыми электродами показано, что электролит стабилен в контакте с литием и является обратимым по ионам лития. Методом циклической вольтамперометрии в ячейке с литиевым катодом и анодом из стали продемонстрировано, что электролит электрохимически стабилен в области напряжений до 4.8 В (рис. 2).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что электролиты на основе полиуретанового эластомера можно использовать в литиевых полимерных аккумуляторах с большинством известных анодных и катодных материалов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были установлены наиболее перспективные растворители, которые

могут быть использованы для получения полимерных электролитов на основе полиуретанового эластомера методом набухания. Показано, что среди всех исследованных растворителей наибольшее набухание наблюдается в N-метил-2-пирролидоне, тетрагидрофуране и диметилформамиде, а максимальная степень набухания достигается за 24 ч при 25°C. В работе было установлено, что эффект набухания уменьшается с увеличением концентрации соли. Ионная проводимость полимерных электролитов достигает максимума  $6\text{--}8 \cdot 10^{-4}$  См/см при 5 мас.% соли лития. Методом гальваностатического циклирования в ячейке с металлическим литиевыми электродами показано, что электролит стабилен в контакте с литием и является обратимым по ионам лития. Методом циклической вольтамперометрии в ячейке с литиевым катодом и анодом из стали получено, что электролит электрохимически стабилен в области напряжений до 4.8 В.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Goodenough J. B., Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, no. 3, pp. 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>
2. Fergus J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 15, pp. 4554–4569. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>
3. Barteau K. P., Wolffs M., Lynd N. A., Fredrickson G. H., Kramer E. J., Hawker C. J. Allyl glycidyl ether-based polymer electrolytes for room temperature lithium batteries. *Macromolecules*, 2013, vol. 46, no. 22, pp. 8988–8994. <https://doi.org/10.1021/ma401267w>
4. Sun B., Mindemark J., Edstrom K., Brandell D. Polycarbonate-based solid polymer electrolytes for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, pp. 738–742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.014>
5. Andersson R., Hernández G., See J., Flaim T. D., Brandell D., Mindemark J. Designing polyurethane solid polymer electrolytes for high-temperature lithium metal batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, vol. 5, no. 1, pp. 407–418. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02942>
6. Adolf E. Equilibrium swelling of polyurethane elastomer. *Rubber Chemistry and Technology*, 1990, vol. 63, no. 1, pp. 56–65. <https://doi.org/10.5254/1.3538242>
7. Nierzwicki W., Majewska Z. Swelling properties of urethane elastomer and their bearing on microphase separation. *J. Applied Polymer Science*, 1979, vol. 24, pp. 1089–1099. <https://doi.org/10.1002/app.1979.070240421>
8. Shibayama K., Kodaria M. Effects of concentration of urethane linkage, crosslinking density, and swelling upon the viscoelastic properties of polyurethanes. *J. Polymer Science*, 1966, vol. 4, pp. 83–108. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150040106>

Поступила в редакцию 14.10.2024; одобрена после рецензирования 28.10.2024; принята к публикации 28.10.2024  
The article was submitted 14.10.2024; approved after reviewing 28.10.2024; accepted for publication 28.10.2024