

Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 200–204

*Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 200–204

<https://energetica.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-200-204>, EDN: LXQYVE

Научная статья

УДК 541.135.4

## ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

О. А. Подгорнова<sup>✉</sup>, Н. А. Федоров, Н. Ф. Уваров

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН*

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

**Подгорнова Ольга Андреевна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, [podgornova.nsk@gmail.com](mailto:podgornova.nsk@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-9857-1457>

**Фёдоров Никита Александрович**, младший научный сотрудник, аспирант, [F-nikita08@mail.ru](mailto:F-nikita08@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0000-9192-2075>

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

**Аннотация.** Твердые полимерные электролиты являются одним из перспективных материалов для твердотельных суперконденсаторов. В данной работе были получены твердые полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера (ПУ-ПФЛ100), наполненного раствором  $\text{LiBF}_4$  в N-метил-2-пирролидоне. Методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда/разряда было показано, что симметричные суперконденсаторные ячейки  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{ПУ-ПФЛ100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$ , в которых в качестве электродов используется композит  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  с активированным углеродом, а ПУ-ПФЛ100 используется в качестве электролита и сепаратора, показывают удельную емкость 34.5 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** твердотельный суперконденсатор, твердый полимерный электролит, полиуретановый эластомер

**Благодарности.** Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 12103250006-5.

**Для цитирования:** Подгорнова О. А., Федоров Н. А., Уваров Н. Ф. Твердые полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера для твердотельных суперконденсаторов // Электрохимическая энергетика. 2025. Т. 25, № 4. С. 200–204. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-200-204>, EDN: LXQYVE

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

Article

## Polyurethane elastomer-based solid polymer electrolytes for solid-state supercapacitors

O. A. Podgornova<sup>✉</sup>, N. A. Fedorov, N. F. Uvarov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry the Siberian Branch*

*of the Russian Academy of Sciences*

*18 Kutateladze St., Novosibirsk 630090, Russia*

**Olga A. Podgornova**, [podgornova.nsk@gmail.com](mailto:podgornova.nsk@gmail.com), <https://orcid.org/0009-0004-9857-1457>

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

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

**Abstract.** Solid polymer electrolytes are one of the promising materials for solid-state supercapacitors. In this work, the solid polymer electrolytes PU-PFL100 were obtained based on polyurethane elastomer filled with  $\text{LiBF}_4$  solution in N-methyl-2-pyrrolidone. Using cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge methods, it was shown that  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{PU-PFL100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$  symmetrical supercapacitor cells, in which the composite based on  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  with activated carbon is used as electrodes, and PU-PFL100 is used as electrolyte and separator, exhibit specific capacitance of 34.5 F/g at a scan rate of 5 mV/s at the room temperature.

**Keywords:** solid-state supercapacitor, solid polymer electrolyte, polyurethane elastomer

**Acknowledgments.** The research was carried out with the financial support of the state assignment to ISSCM SB RAS, project No. 121032500065-5.

**For citation:** Podgornova O. A., Fedorov N. A., Uvarov N. F. Polyurethane elastomer-based solid polymer electrolytes for solid-state supercapacitors. *Electrochemical Energetics*, 2025, vol. 25, no. 4, pp. 200–204 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2025-25-4-200-204>, EDN: LXQYVE

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

## ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы (СК) – перспективные устройства для хранения энергии благодаря их высокой удельной мощности, быстрой скорости заряда/разряда и длительному сроку службы [1]. Одним из наиболее важных компонентов СК является электролит, обеспечивающий перенос ионов между положительным и отрицательным электродами [2]. Обычно в СК используются жидкие электролиты из-за их высокой ионной проводимости. Однако использование жидких электролитов ограничивает возможности широкого применения СК из-за возможной утечки электролита. Переход от жидких к квазитвердым полимерным электролитам (ТПЭ) позволяет решить данную проблему [3]. Для СК на основе ТПЭ характерны гибкость, отсутствие утечки электролита, длительный срок хранения и высокая безопасность.

Обычно ТПЭ состоят из полимерной матрицы и растворенных в ней солей щелочных металлов. В настоящее время в качестве матриц могут быть использованы различные полимерные материалы, такие как полиэтиленоксид, полиметилметакрилат, полиакриламид, поликарбонат и другие [4]. Однако такие полимеры чрезвычайно гигроскопичны и их целесообразно использовать лишь во влажной атмосфере. В качестве альтернативной матрицы для ТПЭ можно использовать полиуретан (ПУ) благодаря его механической прочности, высокой гибкости, электрохимической стабильности. Полиуретан имеет уникальную структуру, состоящую из мягких и жестких сегментов [5]. Мягкие сегменты обычно состоят из полиэфиров и обес-

печивают гибкость полиуретана, а жесткие сегменты, состоящие из изоцианатов, обеспечивают механическую стабильность посредством п-п взаимодействий и водородных связей. Свойства квазитвердых полимерных электролитов на основе полиуретана можно легко регулировать, изменяя состав мягкого и жесткого сегментов. Ранее нами было показано, что полиуретан набухает в растворах некоторых органических солей, содержащих соли лития с образованием ТПЭ, обладающих высокой ионной проводимостью [6].

В данной работе была исследована возможность использования ТПЭ на основе полиуретанового эластомера в качестве органического электролита для гибких суперконденсаторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТПЭ на основе полиуретанового эластомера (далее ПУ-ПФЛ100) были синтезированы в два этапа. На первом этапе преполимер ПФЛ 100 на основе простого полиэфира и толуилендиизоцианата ТДИ (ООО «СУРЭЛ», Россия) нагревали до 50°C и смешивали с нагретым до 110°C отвердителем 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан  $C_{12}H_{12}N_2Cl_2$  (МОСА, Jiangsu Xingyuan Chemical Co. Ltd.) в массовом соотношении 1:6 с помощью диссольвера Dispermat CN со скоростью 2500 об./мин в течение 30 с при вакуумировании. Полученную смесь заливали в разогретую до 110°C металлическую форму и выдерживали 1 ч при 110°C. После охлаждения полученный образец извлекали и выдерживали в течение 7 дней при комнатной температуры на воздухе. На втором этапе полученный полиуретано-

вый эластомер помещали в 7 мас.% раствор соли тетрафторбората лития  $\text{LiBF}_4$  (Vekton, Россия) в N-метил-2-пирролидоне (НМП, Реахим, Россия) и выдерживали в герметично закрытом сосуде 48 часов для получения готового ТПЭ.

Структура полиуретанового эластомера и ПУ-ПФЛ100 была охарактеризована методом ИК-спектроскопии с помощью Фурье-спектрометра ФТ-801 (Симекс, Россия) в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

Для исследования электрохимических свойств ПУ-ПФЛ100 были собраны симметричные суперконденсаторные ячейки  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC} // \text{ПУ-ПФЛ100} // \text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$ , в которых пластина образца ПУ-ПФЛ100 играла роль одновременно электролита и сепаратора, к которой с двух сторон были прижаты одинаковые электроды на основе композита  $\text{MXene}$  ( $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ) и активированного углерода (АС). Толщина ПУ-ПФЛ100 составляла 0.25 см. Кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) были получены при различных скоростях сканирования (10, 20 и 50 мВ/с) в диапазоне напряжений от -4.5 до 4.5 В. Кривые гальваностатического заряда/разряда были записаны при плотностях тока 0.5, 1.0 и 1.5 мА в диапазоне напряжений от 0 до 4.0 В. Все электрохимические измерения были проведены с использованием потенциостата-гальваностата PS-50 (SmartStat, Черногоровка, Россия) в двухэлектродной конфигурации при комнатной температуре.

Удельная емкость рабочего электрода была рассчитана по ЦВА кривым в соответствии с уравнением

$$C_m = \frac{2}{mv\Delta V} \int_{V^-}^{V^+} IdV,$$

где  $C_m$  – удельная емкость, Ф/г;  $m$  – масса активного материала, г;  $v$  – скорость сканирования, В/с;  $I$  – сила тока, А;  $\Delta V = V^+ - V^-$  – диапазон напряжений, В. При использовании метода гальваностатического заряда/разряда значение удельной емкости

определяли в соответствии с уравнением

$$C_m = \frac{2I\Delta t}{m\Delta V},$$

где  $C_m$  – удельная емкость, Ф/г;  $I = \text{const}$  – сила тока, А;  $\Delta t$  – время заряда или разряда в области напряжений  $\Delta V$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны ИК-спектры полиуретанового эластомера и ТПЭ на его основе (ПУ-ПФЛ100). Для ТДИ, используемого для синтеза полиуретанового эластомера, характерно наличие на ИК-спектре полосы колебаний изоцианатной группы при  $2250\text{ см}^{-1}$ . Ее отсутствие указывает на успешный синтез полиуретанового эластомера (рис. 1, а) [7]. На ИК-спектре ПУ-ПФЛ100 (рис. 1, б) полосы колебаний, характерные для НМП, перекрывают полосы колебаний полиуретанового эластомера, следовательно, молекулы НМП хорошо заполняют полимерную матрицу. Полоса колебаний при  $1048\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связи В-Ф в анионе  $\text{BF}_4^-$  [8]. Следует отметить, что не наблюдается полос колебаний, характерных для адсорбированной воды, что указывает на то, что полимер не является гигроскопичным.

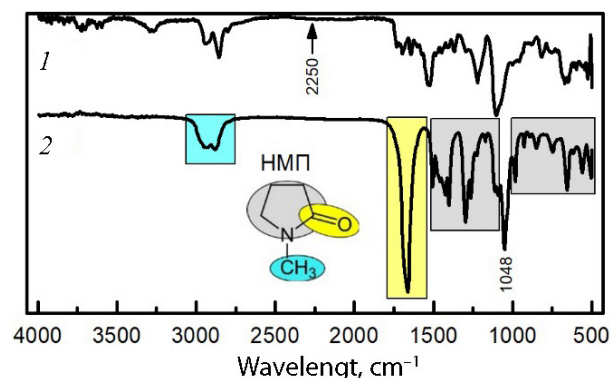


Рис. 1. ИК-спектры полиуретанового эластомера (1) и ПУ-ПФЛ100 (2) (цвет онлайн)

Fig. 1. IR spectra of polyurethane elastomer (1) and PU-PFL100 (2) (color online)

На рис. 2 показаны ЦВА кривые и кривые гальваностатического заряда/разряда для симметричной ячейки  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC} // \text{ПУ-}$

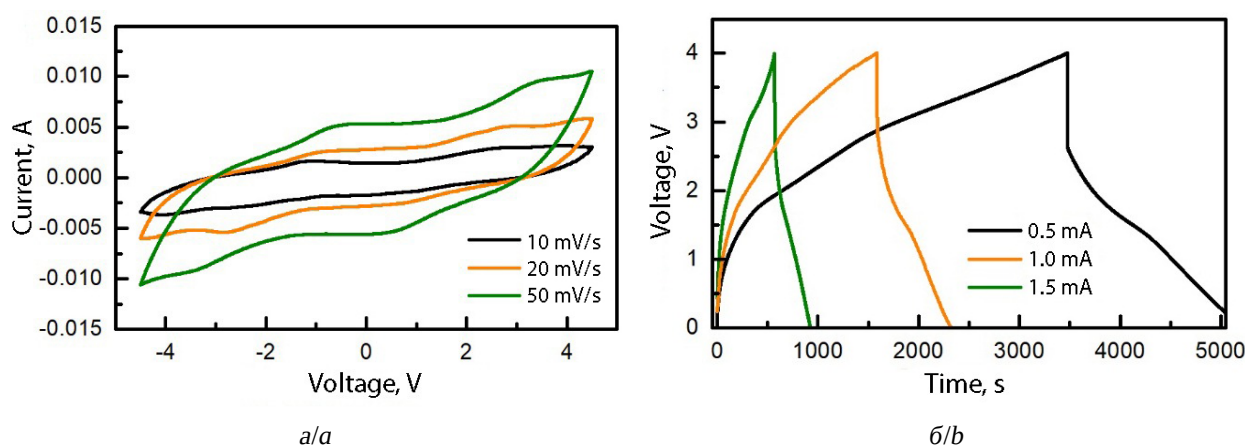


Рис. 2. ЦВА кривые (а) и кривые гальваностатического заряда/разряда (б) для симметричной суперконденсаторной ячейки  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{ПУ-ПФЛ100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$  (цвет онлайн)

Fig. 2. CVA curves (a) and galvanostatic charge/discharge curves (b) for a symmetric supercapacitor cell  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{ПУ-ПФЛ100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$  (color online)

ПФЛ100/ $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$ . ЦВА кривые (рис. 2, а), записанные при скоростях сканирования 10, 20 и 50 мВ/с, имеют симметричную форму в диапазоне потенциалов от –4.5 до 4.5 В и несколько широких пиков, что указывает на псевдоемкостной механизм накопления заряда, связанный с интеркаляцией аниона  $\text{BF}_4^-$  и катиона  $\text{Li}^+$  из электролита в слои  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  [9]. Отсутствие заметного искажения ЦВА кривых при увеличении скорости сканирования от 10 до 50 мВ/с свидетельствует об относительно быстром переносе ионов между электродами и полимерным электролитом. Псевдоемкостной механизм накопления заряда также подтверждается методом гальваностатического заряда/разряда, о чем свидетельствует форма гальваностатических кривых, полученных при 0.5, 1.0 и 1.5 мА в диапазоне потенциалов от 0 до 4.0 В (рис. 2, б) [10]. Согласно результатам ЦВА, удельная емкость симметричной суперконденсаторной ячейки  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{ПУ-ПФЛ100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$  составляет 34.5, 28.0 и 17.9 Ф/г при скорости сканирования 10,

20 и 50 мВ/с соответственно. Значения емкости, определенные методом гальваностатического заряда/разряда при значениях тока 0.5, 1.0 и 1.5 мА, составили 32, 12 и 7 Ф/г. Таким образом, максимальные значения емкости, найденные обоими методами, близки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ТПЭ на основе полиуретана ПУ-ПФЛ100 были успешно получены из полиуретанового эластомера на основе преполимера ПФЛ 100 и сшивающего агента МОСА, наполненного 7 мас.% раствором  $\text{LiBF}_4$  в НМП. Электрохимические исследования показали, что удельная емкость симметричной суперконденсаторной ячейки  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}/\text{ПУ-ПФЛ100}/\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{AC}$  составляет 34.5 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с. Таким образом, квазитвердые полимерные электролиты на основе полиуретанового эластомера ПУ-ПФЛ100 могут быть успешно использованы для создания твердотельных суперконденсаторов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Yaseen M., Khattak M. A. K., Humayun M., Usman M., Shah S. S., Bibi S., Hasnain B. S. U., Ahmad S. M., Khan A., Shah N., Tahir A. A., Ullah H.

A Review of Supercapacitors: Materials Design, Modification, and Applications. *Energies*, 2021, vol. 14, art. 7779. <https://doi.org/10.3390/en14227779>

2. Jalal N. I., Ibrahim R. I., Oudah M. K. A review on Supercapacitors: Types and components. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 1973, art. 012015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012015>
3. Chen X., Holze R. Polymer Electrolytes for Supercapacitors. *Polymers*, 2024, vol. 16, art. 3164. <https://doi.org/10.3390/polym16223164>
4. Tadesse M. G., Ahmmed A. S., Lübben J. F. Review on Conductive Polymer Composites for Supercapacitor Applications. *J. Composites Science*, 2024, vol. 8, art. 53. <https://doi.org/10.3390/jcs8020053>
5. Ren N., Song Y., Tao C., Cong B., Cheng Q., Huang Y., Xu G., Bao J. Effect of the soft and hard segment composition on the properties of waterborne polyurethane-based solid polymer electrolyte for lithium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2018, vol. 22, pp. 1109–1121. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3855-1>
6. Fedorov N., Ulihin A., Uvarov N. Synthesis and properties of polymer electrolytes based on polyurethane elastomer and lithium salts. *Chimica Techno Acta*, 2023, vol. 10, art. 202310311. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2023.10.3.11>
7. Mustapa S. R., Aung M. M., Ahmad A., Mansor A., TianKhoon L. Preparation and characterization of Jatropha oil-based Polyurethane as non-aqueous solid polymer electrolyte for electrochemical devices. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 222, pp. 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.173>
8. Zhao D., Lei D., Wang P., Li S., Zhang H., Cui X. Synthesis, Water-Removing Method and Influences of Trace Water for LiBF<sub>4</sub>. *ChemistrySelect*, 2019, vol. 4, pp. 5853–5859. <https://doi.org/10.1002/slct.201900004>
9. Lin Z., Rozier P., Duployer B., Taberna P.-L., Anasori B., Gogotsi Y., Simon P. Electrochemical and in-situ X-ray diffraction studies of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene in ionic liquid electrolyte. *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 72, pp. 50–53. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.08.023>
10. Chodankar N. R., Pham H. D., Nanjundan A. K., Fernando J. F. S., Jayaramulu K., Goldberg D., Han Y.-K., Dubal D. P. True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: Asymmetric versus hybrid supercapacitors. *Small*, 2020, vol. 16, art. 2002806. <https://doi.org/10.1002/smll.202002806>

Поступила в редакцию 15.10.2025; одобрена после рецензирования 22.10.2025;  
принята к публикации 17.11.2025; опубликована 25.12.2025  
The article was submitted 15.10.2025; approved after reviewing 22.10.2025;  
accepted for publication 17.11.2025; published 25.12.2025