

Научная статья

УДК 621.314

DOI: 10.15372/KhUR2025638

EDN: WIHTXG

## Использование модифицированного полиуретанового эластомера в качестве твердого электролита для суперконденсаторов

Н. А. ФЁДОРОВ<sup>✉</sup>, О. А. ПОДГОРНОВА, А. С. УЛИХИН, Н. Ф. УВАРОВ*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия**E-mail: f-Nikita08@mail.ru<sup>✉</sup>, podgornova.nsk@gmail.com, ulikhin@solid.nsc.ru, uvarov@solid.nsc.ru*

### Аннотация

Исследованы электрохимические свойства ячейки с углеродными высокопористыми электродами и твердым полимерным электролитом на основе полиуретанового эластомера, наполненного раствором органической соли N,N-метил-пропил-пиперидиния в N-метил-2-пирролидоне. Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне напряжений от –4.5 до 4.5 В и гальваностатического заряда-разряда определены значения удельной емкости электродного материала в контакте с полимерным электролитом, которые достигают 45 Ф/г. Анализ зависимости емкости от скорости развертки потенциала показал, что основной вклад в емкость вносит псевдоемкость за счет поверхностных электрохимических процессов, природа которых до конца неясна. Данные ЦВА хорошо согласуются с данными, полученными методом импедансной спектроскопии. Полученный полимерный твердый электролит на основе полиуретанового эластомера может быть использован для создания гибких полимерных суперконденсаторов, работающих в широком диапазоне напряжений.

**Ключевые слова:** полиуретановый эластомер, раствор тетрафторобората N,N-метил-пропил-пиперидиния в N-метил-2-пирролидоне, углеродный пористый материал, емкость двойного слоя, псевдоемкость, суперконденсатор

**Финансирование:** работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00302-П).

**Для цитирования:** Фёдоров Н. А., Подгорнова О. А., Улихин А. С., Уваров Н. Ф. Использование модифицированного полиуретанового эластомера в качестве твердого электролита для суперконденсаторов // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 2. С. 157–162. DOI: 10.15372/KhUR2025638. EDN: WIHTXG.

Original article

## Use of modified polymer polyurethane elastomer as a solid electrolyte for supercapacitors

N. A. FEDOROV<sup>✉</sup>, O. A. PODGORNOVA, A. S. ULIHIN, N. F. UVAROV*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry,  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia**E-mail: f-Nikita08@mail.ru<sup>✉</sup>, podgornova.nsk@gmail.com, ulikhin@solid.nsc.ru, uvarov@solid.nsc.ru*

### Abstract

Electrochemical properties of a cell with carbon highly porous electrodes and a solid polymer electrolyte based on polyurethane elastomer filled with a solution of an organic salt of N,N-methyl-propyl-piperidinium in N-methyl-2-pyrrolidone have been studied. The values of specific capacitance of the electrode material in contact with

the polymer electrolyte, which reach 45 F/g, were determined by cyclic voltammetry (CVA) in the voltage range from  $-4.5$  to  $4.5$  V and galvanostatic charge-discharge. Analysis of the dependence of capacitance on the potential sweep rate has shown that the main contribution to the capacitance is the pseudocapacitance due to surface electrochemical processes, the nature of which is still unclear. The CVA data are in good agreement with the data obtained by impedance spectroscopy. The obtained polymer solid electrolyte based on polyurethane elastomer can be used to create flexible polymer supercapacitors operating in a wide voltage range.

**Keywords:** polyurethane elastomer, N,N-methyl-propyl-piperidinium tetrafluoroborate solution in N-methyl-2-pyrrolidone, carbon porous material, double layer capacitance, pseudocapacitance, supercapacitor

## ВВЕДЕНИЕ

В связи с возрастающими потребностями общества в источниках электрической энергии в условиях постепенного истощения доступных природных энергоресурсов актуализируются разработки надежных и дешевых накопителей энергии. Наиболее перспективными накопителями электроэнергии считаются аккумуляторы. Однако они не выдерживают сильных флуктуаций тока, поэтому в системах с неравномерным электропотреблением наряду с аккумуляторами целесообразно использовать суперконденсаторы (СК) – емкостные устройства, обладающие одновременно значительно более высокой удельной мощностью и относительно высокой емкостью по сравнению с аккумуляторами [1]. Суперконденсаторы, электрохимические конденсаторы высокой емкости, подразделяют на два класса – двойнослойные СК, емкость которых определяется двойным электрическим слоем, образующимся на электродах при зарядке, и СК с псевдоемкостью, емкость которых обусловлена протеканием фарадеевских процессов, т. е. электрохимических реакций на электродах [2]. Для достижения высоких значений емкости материал электрода должен обладать высокими значениями удельной электрохимически активной поверхности. Обычно в качестве электродных материалов используют различные формы углерода: активированные угли, мезопористые углеродные материалы, графен, углеродные нанотрубки и т. д. [3] Для получения дополнительного вклада псевдоемкости в состав углеродных материалов вводят различные электрохимически активные добавки: оксиды, сульфиды, проводящие органические полимеры и др. [4]. Однако несмотря на то, что емкость СК определяется электродным материалом, для работы устройства важен и электролит. В большинстве работ в качестве электролита используются водные растворы кислот, щелочей и солей, при этом наиболее высокие значения удельной емкости углеродных электродов наблюдаются в кислой и щелочной сре-

дах. Недостатком водных растворов является узкий диапазон рабочих напряжений ( $\pm 0.9$  В) в связи с электролизом воды, протекающим при повышенных напряжениях. Значение запасаемой удельной энергии конденсатора ( $E_m$ , Дж/г) возрастает пропорционально квадрату приложенного напряжения ( $U$ , В):

$$E_m = \frac{1}{2} C_m U^2 \quad (1)$$

где  $C_m$  – удельная емкость СК, Ф/г.

Поэтому для повышения энергоемкости СК целесообразно использовать неводные среды, обладающие более широким диапазоном электрохимической стабильности – “электрохимическим окном”. В СК второго поколения используют растворы органических солей в ацетонитриле, позволяющие работать в диапазоне напряжений  $\pm 2.7$  В. И хотя удельная емкость углеродных материалов в таких электролитах ниже, за счет более высоких значений напряжения достигаются более высокие значения удельной емкости.

Общим недостатком жидких электролитов является отсутствие механической устойчивости, что ограничивает области их применения. В отличие от жидких электролитов полимерные электролиты сохраняют форму, механически более устойчивы, обладают пластичностью и могут быть использованы в электрохимических системах. В литературе имеются сведения о применении в суперконденсаторах полимерных электролитов на основе полиэтиленоксида, полиакрилонитрила и т. д. [5, 6]. Однако все указанные полимеры не являются эластомерами и не обладают гибкостью, что не позволяет их использовать в гибких электрохимических устройствах.

Ранее нами были синтезированы твердые полимерные электролиты на основе полиуретана, полученные набуханием полимера в растворе солей в органическом растворителе [7, 8]. В настоящей работе представлены результаты исследований суперконденсатора с углеродными высокопористыми электродами и твердым полимерным электролитом на основе полиуре-

танового эластомера, наполненного раствором органической соли тетрафторбората *N,N*-метилпропил-пиперидиния ( $[\text{MePrPip}]\text{BF}_4$ ) в *N*-метил-2-пирролидоне (NMP). Выбор электролита обусловлен его относительно высокой ионной проводимостью, электрохимической стабильностью и эластичностью, что позволяет создавать на его основе гибкие электрохимические устройства.

Цель данной работы – исследование прототипа суперконденсатора с углеродными высокопористыми электродами и твердым полимерным электролитом на основе полиуретанового эластомера, определение удельной емкости электродного материала в контакте с полимерным электролитом методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии, установление зависимости емкости от параметров электрохимических процессов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения полимерного электролита использовали ПФЛ-100 – преполимер на основе толуидендиизоцианата (ООО “СУРЭЛ”, Россия). Навеску ПФЛ-100, нагретую до 50 °С, смешивали с отвердителем – 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметаном  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2$  (МОСА), квалификации “х. ч.” (Jiangsu Xingyuan Chemical Co. Ltd., Китай), расплавленным при 110 °С. Массу отвердителя ( $M$ ), которая зависит от фактического содержания NCO-групп в преполимере, рассчитывали по формуле:

$$M = \frac{C_{\text{NCO}} M_3 K}{42.02} \quad (2)$$

где  $M$  – масса отвердителя, г (в расчете на 100 г преполимера);  $C_{\text{NCO}}$  – содержание свободных NCO-групп в преполимере;  $M_3$  – эквивалентная масса отвердителя;  $K$  – коэффициент стехиометрии (конкретные значения  $C_{\text{NCO}}$ ,  $M_3$  и  $K$  указаны в спецификациях преполимера и отвердителя).

Смешение реагентов производили с помощью диссольвера Dispermat CN (VMA-GETZMANN GmbH, Германия) 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 °С. Затем форму охлаждали, образец извлекали и выдерживали при комнатной температуре на воздухе в течение 7 сут перед приготовлением твердого полимерного электролита. Из полученных образцов вырубались пластинки, которые выдерживались в растворе, содержащем 5 мас. % соли

$[\text{MePrPip}]\text{BF}_4$  в NMP в течение 24 ч при 23 °С перед тестированием в электрохимической ячейке.

Для получения электродов углеродный фетр (ОАО М-Carbo, Беларусь) пропитывали суспензией, содержащей 75 мас. % активированного углерода AC (Norit SX Plus CAT, Sigma Aldrich), 10 мас. % проводящей сажи Super P (Китай) и 15 мас. % карбоксиметилцеллюлозы (СМС, Китай) в качестве связующего. Для повышения удельной площади поверхности активированного углерода смесь AC и KOH (1 : 6 по массе) нагревали при 900 °С в течение 1 ч в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры полученный материал промывали конц.  $\text{HNO}_3$  и дистиллированной водой. Углеродный фетр предварительно обрабатывали раствором 1М  $\text{HNO}_3$  для повышения его гидрофильности.

Электрохимические измерения, такие как циклическая вольтамперометрия (ЦВА) при различных скоростях развертки (5, 10, 20 и 50 мВ/с) в диапазоне напряжений от –4.5 до 4.5 В и гальваностатический заряд-разряд при различных плотностях тока (0.3, 0.7 и 1.0 мА) в диапазоне напряжений от 0.0 до 3.0 В, проводили с помощью потенциостата Р-30SM (ООО “Элинс”, Россия) в симметричной ячейке (AC/полимерный электролит/AC) при толщине электродов 1.0 мм и толщине полимерного электролита 0.5 мм. Для расчета удельной емкости электродов из ЦВА-кривых использовали следующую формулу:

$$C_m = \frac{2}{(mv\Delta V)} \int_{V^-}^{V^+} IdV \quad (3)$$

где  $C_m$  – удельная емкость, Ф/г;  $V^+$  и  $V^-$  – минимальное и максимальное значения напряжения соответственно;  $\Delta V = V^+ - V^-$  – диапазон напряжений, В;  $I$  – сила тока, А;  $v$  – скорость развертки потенциала, В/с;  $m$  – суммарная масса электродов, г.

Удельная емкость из кривых гальваностатического заряда-разряда может быть рассчитана по формуле:

$$C_m = 4I\Delta t/m\Delta V \quad (4)$$

где  $C_m$  – удельная емкость, Ф/г;  $I$  – сила тока, А;  $\Delta t$  – время заряда-разряда, с;  $\Delta V$  – диапазон напряжений, В;  $m$  – общая масса электродов, г.

Электрохимические исследования проводили также методом импедансной спектроскопии. Измерения импеданса выполняли на той же ячейке по двухэлектродной схеме на переменном токе с помощью измерителя электрических параметров Smart Stat PS-50 (Россия) в диапазоне частот 0.5–50 кГц при амплитуде сигнала 10 мВ. Значения параметров импеданса расчи-

тывали с помощью моделирования экспериментальных годографов импеданса, представленных в координатах Найквиста  $Z'' = f(Z')$ , эквивалентными схемами с помощью программы EIS Spectrum Analyser [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После набухания в растворе полиуретанового эластомера полимерный электролит обладает ионной проводимостью  $3 \cdot 10^{-4}$  См/см, что достаточно для его использования в качестве электролита в СК. На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы симметричной ячейки АС/полимерный электролит/АС, полученные при различных скоростях развертки напряжения (б), и кривые гальваностатического заряда-разряда, полученные при различных значениях силы тока (а). Следует отметить, что ЦВА-кривые зарегистрированы в диапазоне напряжений от  $-4.5$  до  $4.5$  В, при этом все кривые имеют относительно гладкий вид. Не наблюдается резких пиков, указывающих на протекание электрохимических реакций, в частности электролиза примесной воды в области  $+1$  или  $-1$  В. Это свидетельствует о электрохимической стабильности электролита во всей исследуемой области напряжений.

Для выяснения природы электродной поляризации можно проанализировать зависимость емкости от скорости развертки напряжения. Ранее в [10, 11] для определения относительных вкладов емкости двойного слоя и псевдоемкости было предложено использовать зависимость:

$$C_m = C_{DL} + Av^{-0.5} \quad (5)$$

где  $A$  – константа;  $v$  – скорость развертки потенциала;  $C_m$  – удельная емкость, Ф/г;  $C_{DL}$  –

емкость двойного слоя, Ф/г. Это выражение получено в предположении, что псевдоемкость определяется электрохимической реакцией, которая лимитируется процессом диффузии, при этом значения пиковых токов на вольтамперограммах удовлетворяют уравнению Рэндлса–Шевчика ( $I_{\max} \sim v^{0.5}$ ) [12]. На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость  $C_m = f(v^{-0.5})$ .

Видно, что функция  $C_m = f(v^{-0.5})$  близка к линейной в этих координатах, что позволяет оценить значение константы ( $A = 2.8 \pm 0.4$  (Ф · В<sup>0.5</sup>)/с<sup>0.5</sup>). При этом значение емкости двойного слоя ( $C_{DL} = 5.7 \pm 3.4$  Ф/г), полученное аппроксимацией линейной зависимости (5) на ось ординат, невелико и гораздо ниже аналогичных значений, полученных при низких значениях скорости развертки. Это указывает на то, что основной вклад в измеряемую емкость вносит псевдоемкость.

Для выяснения возможных причин наблюдаемого эффекта были проанализированы значения комплексного импеданса. На рис. 3, а представлены графики Найквиста, полученные для той же самой электрохимической ячейки. Экспериментальные данные хорошо описываются модифицированной эквивалентной схемой Рэндлса (см. рис. 3, б), включающей два последовательно соединенных элемента:

- сопротивление электролита  $R_1$ ,
- импеданс, включающий сопротивление  $R_2$ ,

и два элемента постоянного угла (constant phase element):  $CPE_1 = Y_1(i\omega)^{n_1}$  и  $CPE_2 = Y_2(i\omega)^{n_2}$ , где  $Y_1, Y_2, n_1, n_2$  – константы ( $0 < n_1, n_2 \leq 1$ );  $i$  – мнимая единица;  $\omega = 2\pi f$ , где  $f$  – частота переменного поля. Следует отметить, что используемая для описания эквивалентная схема отличается от идеальной схемы Рэндлса тем, что вместо емкости двойного слоя  $C_{DL}$  в ней присутствует элемент  $CPE_2$ , а диффузионный импе-

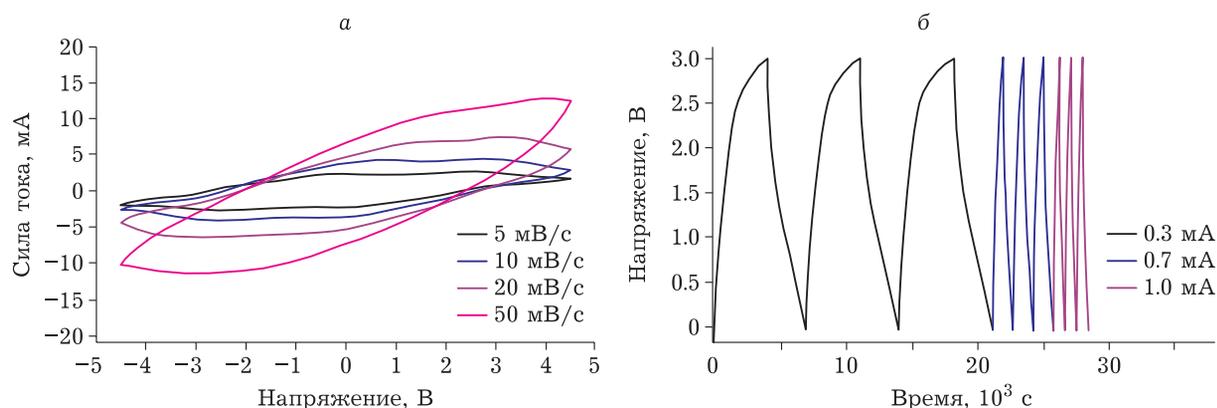


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные при различных скоростях развертки напряжения (а) и кривые гальваностатического заряда-разряда, полученные при различных значениях силы тока (б) для исследуемой симметричной ячейки.

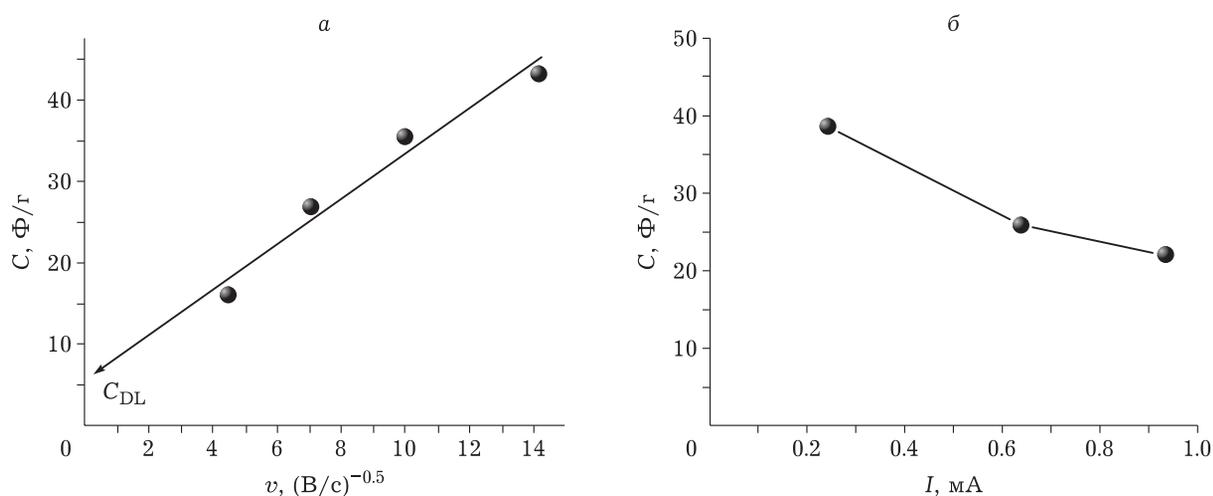


Рис. 2. Зависимость удельной емкости ( $C$ ) от скорости развертки напряжения ( $v$ ), представленная в координатах уравнения (5) (а), и зависимость разрядной емкости от силы тока ( $I$ ), полученная по данным измерений гальваностатического разряда (б).  $C_{DL}$  – емкость двойного слоя,  $\Phi/\text{г}$ .

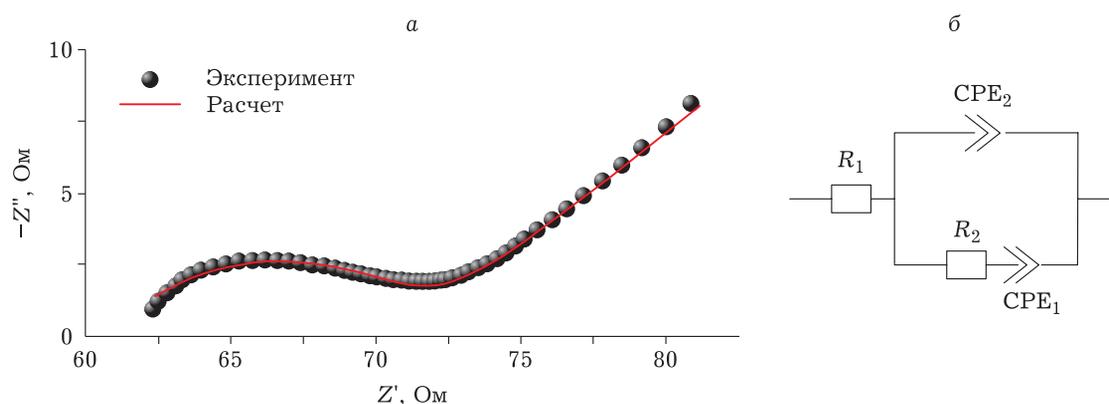


Рис. 3. График Найквиста, полученный для исследуемой электрохимической ячейки (а), и эквивалентная электрическая схема, используемая для описания данных (б).

данс Варбурга заменен на элемент постоянного угла  $CPE_1$ . Такое приближение часто используется в литературе для описания электрохимических реакций на электродах сложной геометрии, в частности, на объемно-пористых электродах [13].

Значения параметров эквивалентной схемы, полученных аппроксимацией теоретических кривых под экспериментальные данные, представлены в табл. 1.

Сравнение экспериментальных параметров с параметрами, ожидаемыми для идеальной схемы Рэндлса, показывает, что емкость двойного слоя трансформируется в элемент постоянной фазы со значениями, сильно отличающимися для идеального значения  $n_2 = 1$ . Возможно, это связано со сложной геометрией границы раздела фаз электролита и электродного материала. С другой стороны, значение показателя степени

для элемента  $CPE_1$  ( $n_1 = 0.44$ ) не сильно отличается от идеального значения для диффузионного импеданса Варбурга ( $n_1 = 0.5$ ). Это указывает на качественное согласование полученных данных с механизмом протекания диффузионно-контролируемой реакции на электродах, обуславливающей появление псевдоемкости. Для

ТАБЛИЦА 1

Значения параметров эквивалентной схемы, используемой для анализа импедансных спектров

Элемент схемы	Значение
$R_1$	60.74 $\Omega$
$R_2$	11.15 $\Omega$
$CPE_2 Y_2$	$4.12 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-n_2}$
$CPE_2 n_2$	0.54
$CPE_1 Y_1$	$4.82 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{Гц}^{-n_1}$
$CPE_1 n_1$	0.44

выяснения типа конкретных электрохимических процессов необходимо проведение отдельных исследований.

Сопоставление значения удельной энергии СК с полимерным электролитом ( $E = 24$  (Вт · ч)/кг), рассчитанное с помощью уравнения (1), с соответствующими значениями для СК с различными электролитами и электродными материалами, приведенными ранее в литературе (10–40 (Вт · ч)/кг) [14], показывает, что применение полимерного электролита на основе полиуретана позволяет достичь достаточно высоких значений удельной энергии СК, особенно при использовании электродных материалов с более высокой удельной емкостью.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые исследован прототип суперконденсатора с углеродными высокопористыми электродами и твердым полимерным электролитом на основе полиуретанового эластомера, наполненного раствором органической соли  $[\text{MePrPip}]\text{BF}_4$  в NMP. Методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда определены значения общей удельной емкости электродного материала в контакте с полимерным электролитом, которые составляют 45 Ф/г при скорости развертки напряжения 5 мВ/с (метод ЦВА) и 39 Ф/г при значении тока 0.3 мА (метод гальваностатического заряда-разряда). Анализ зависимости емкости от скорости развертки потенциала показал, что основной вклад в емкость вносит псевдоемкость за счет поверхностных электрохимических процессов, природа которых до конца неясна. Данные ЦВА хорошо согласуются с данными, полученными методом импедансной спектроскопии. Таким образом, полимерный твердый электролит на основе полиуретанового эластомера, содержащий раствор органической соли  $[\text{MePrPip}]\text{BF}_4$  в NMP, может быть использован для создания гибких

полимерных суперконденсаторов, работающих в широком диапазоне напряжений.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S. K. Review of supercapacitors: materials and devices // *J. Energy Storage*. 2019. Vol. 21. P. 801–825.
2. Schoetz T., Gordon L. W., Ivanov S., Bund A., Mandler D., Messinger R. J. Disentangling faradaic, pseudocapacitive, and capacitive charge storage: a tutorial for the characterization of batteries, supercapacitors, and hybrid systems // *Electrochim. Acta*. 2022. Vol. 412. Art. 140072.
3. Liu L., Niu Z., Chen J. Flexible supercapacitors based on carbon nanotubes // *Chin. Chem. Lett.* 2018. Vol. 29, No. 4. P. 571–581.
4. Liu Y., Xu X., Shao Z., Jiang S. P. Metal-organic frameworks derived porous carbon, metal oxides and metal sulfides-based compounds for supercapacitors application // *Energy Storage Mater.* 2020. Vol. 26. P. 1–22.
5. Samui A. B., Sivaraman P. Solid polymer electrolytes for supercapacitors // *Polymer Electrolytes: Fundamentals and Applications* / C. Sequeira, D. Santos (Eds.). Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. P. 431–470.
6. Singh N. K., Verma M. L., Minakshi M. PEO nanocomposite polymer electrolyte for solid state symmetric capacitors // *Bull. Mater. Sci.* 2015. Vol. 38, No. 6. P. 1577–1588.
7. 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, No. 3. Art. 202310311.
8. Пат. RU 2813855 C1, 2024.
9. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. Inverse problem in potentiodynamic electrochemical impedance // *Progress in Chemometrics Research* / A. L. Pomerantsev (Ed.). New York: Nova Science Publishers, 2005. P. 89–102.
10. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. New York: Kluwer Academic, 1999. 698 p.
11. Augustyn V., Simon P., Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7, No. 5. P. 1597–1614.
12. Bard A. J., Faulkner L. R., White H. S. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley Sons, 2001. 1104 p.
13. Lasia A. Modeling of impedance of porous electrodes // *Modeling and Numerical Simulations* / M. Schlesinger (Ed.). Windsor: Springer, 2009. P. 67–137.
14. Hashmi S. A., Yadav N., Singh M. K. Polymer electrolytes for supercapacitor and challenges // *Polymer Electrolytes: Characterization Techniques and Energy Applications* / T. Winie, A. K. Arof, S. Thomas (Eds.). Chennai: Wiley, 2020. P. 231–297.

Поступила в редакцию 16.10.2024

Одобрена после рецензирования 04.12.24

Принята к публикации 10.12.2024