

Полиуретановые гель-электролиты на основе фосфорорганических разветвленных иономерных полиолов Polyurethane gel electrolytes based on organophosphorus branched ionomer polyols

P.C. ДАВЛЕТБАЕВ¹, А.А. НИЗАМОВ¹, О.В. ЯРМОЛЕНКО³, О.О. САЗОНОВ², И.М. ДАВЛЕТБАЕВА²
R.S. DAVLETBAEV¹, A.A. NIZAMOV¹, O.V. YARMOLENKO³, O.O. SAZONOV², I.M. DAVLETBAEVA²

¹ Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская область, Россия

¹ Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

² Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

³ Federal Research Center for Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia

darus@rambler.ru

Работа посвящена исследованию ионной проводимости и особенностей построения надмолекулярной структуры полиуретановых гель-электролитов (ПГЭ), получаемых с использованием фосфорорганических разветвленных иономерных полиолов (ФИП–ППО), модифицированных янтарным ангидридом (ЯА). Показано, что использование ЯА при синтезе ФИП–ППО привело к повышению ионной проводимости ПГЭ в четыре раза. Установлено, что объединение фосфат-анионов в кластеры и введение карбоксилат-анионов в структуру кластеров приводит к изменению упаковки как ФИП–ППО, так и получаемых с их использованием полиуретанов.

Ключевые слова: полиуретановые иомеры, надмолекулярная структура, полимерные гелевые электролиты

Ionic conductivity and features of the construction of the supramolecular structure of polyurethane gel electrolytes (PGE) obtained using organophosphorus branched ionomer polyols (OPIP) modified with succinic anhydride (SA) have been studied. It is shown that the use of SA in the synthesis of OPIP led to a fourfold increase in the ionic conductivity of PGE. It was found that the combination of phosphate anions into clusters and the introduction of carboxylate anions into the structure of clusters leads to a change in the packaging of both OPIP and the polyurethanes obtained using them.

Keywords: polyurethane ionomers, supramolecular structure, polymer gel electrolytes

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-06-21-23

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время широко используются в качестве источников питания. Одним из наиболее перспективных подходов к созданию устройств хранения энергии нового поколения является замена традиционно используемых жидких электролитов (ЖЭ) на полимерные гель-электролиты (ГПЭ) [1–4]. Как правило, ГПЭ состоят из полимеров, которые специальным образом пластифицируются растворами солей лития в подобранных органических средах [5–8]. Для изготовления ГПЭ используется большой ряд известных полимерных материалов. В последнее время вызывают интерес ГПЭ, получаемые с использованием полиуретанов (ПУ) [9–12]. Значения ионной проводимости исследованных до настоящего времени полиуретанов могут превышать 10^{-4} См·см⁻¹.

Перспективными в качестве матрицы для создания гелевых электролитов оказались ПУ-иомеры благодаря способности ионогенных групп объединяться в кластеры и катион-проводящие каналы [13–15]. В [16] на основе фосфорорганических разветвленных иономерных полиолов (ФИП–ППО), модифицированных фталевым ангидридом (ФА), и алифатического полиизоцианата получены ПУ-матрицы иономерной природы для гелевых электролитов с ионной проводимостью до $2,1 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹ при комнатной температуре. Установлено, что транспорт положительно заряженных ионов через полимерную матрицу происходит благодаря образованию кластеров фосфорнокислых групп и их объединению в катион-проводящие каналы. Использование ФА явилось причиной возрастания размеров катион-проводящих каналов и, соответственно, подвижности ионов Li⁺ в ГПЭ. Так как ароматическая природа фталевого ангидрида создаёт некоторую жёсткость полимерной матрицы и благодаря этому становится возможным ограничение подвижности

катионов, в данной работе ФА был заменен на янтарный ангидрид (ЯА). На основе ФИП–ППО–ЯА были синтезированы и исследованы новые полиуретановые гель-электролиты, модифицированные янтарным ангидридом (ФИП–ППО–ЯА–ПУ).

Экспериментальная часть

Материалы. Полипропиленоксид (ППО, ММ = 1000; Wanhua Chemical, Китай), три(2-гидроксиэтил)амин (ТГЭА, ООО «Компонент-Реактив», Россия), 85% водный раствор ортофосфорной кислоты (ОФК, ООО «МЦД-Кемикалс», Россия), янтарный ангидрид (ЯА, АО «Купавнареактив», Россия), дибутилдилаурат олова (ДД, Sigma-Aldrich, США), алифатический полиизоцианат (ПИЦ, Attonate AL 75, Attica chemicals, Литва), жидкий электролит (1 М раствор LiBF₄ в γ -бутиролактоне, ООО «Экотех», Россия).

Методики синтеза. Для синтеза ФИП–ППО использовали мольное соотношение [ТГЭА]:[ОФК]:[ППО] = 1:6:6. В круглодонной колбе ОФК и ППО в течение двух часов перемешивали при $T = 80^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 0,7 кПа для удаления воды, затем добавляли ТГЭА в тех же условиях 2 часа. Для получения ФИП–ППО–ЯА в ФИП–ППО добавляли ЯА при [ТГЭА]:[ОФК]:[ППО]:[ЯА] = 1:6:6:(0,1–3,0). Синтез проводили при $T = 90^\circ\text{C}$ и 0,7 кПа до полной конверсии ЯА. Для получения ФИП–ППО–ПУ/ФИП–ППО–ЯА–ПУ и ПИЦ брали в равных массовых соотношениях и добавляли ДД, 2–3 минуты перемешивали при комнатной температуре. В реакционную систему добавляли ацетон таким образом, чтобы содержание нелетучих веществ составило 80 масс.%, затем смесь заливали в чашку Петри. По завершении испарения ацетона полученные плёночные материалы толщиной 0,02 см выдерживали 24 часа.

Методы исследования. Измерение динамической вязкости образцов определяли при 30°C и атмосферном давлении на виско-

зиметре SVM 3000 Stabinger (Anton Paar, Австрия) с систематической погрешностью 0,35% от измеренного значения. При этом плотность образцов определяли с систематической погрешностью 0,0005 г/см³.

Напряжение при растяжении измеряли на образцах размером 40×15 мм с использованием универсальной испытательной машины Inspekt mini (Hegewald&PeschkeMeß-und Pru Technik GmbH, Германия) при 20°C и нагрузке 1 кН. Скорость траверсы составляла 50 мм/мин, испытание продолжалось до разрушения образца.

Измерение температурной зависимости тангенса диэлектрических потерь образцов полимеров проводили в диапазоне от 120 до 160°C на частоте 1 кГц. Измерительная ячейка с образцом была помещена в наполненный азотом сосуд Дьюара с установленным RLS-метром E7-20 и подключенным универсальным вольтметром В7-78, выполняющим функции прецизионного термометра.

Термомеханический анализ (ТМА) образцов полимеров выполняли с использованием термомеханического анализатора TMA 402 F (Netzsch, Германия) в режиме сжатия. Толщина образца составляла 2 мм, скорость нагрева – 3°C/мин в диапазоне от 20 до 250°C в статическом режиме. Нагрузка составляла 2 Н.

Динамический механический анализ (ДМА) проводили на анализаторе Netzsch DMA 242 (Германия) в режиме колебательной нагрузки при частоте 1 Гц. Толщина образца составила 2 мм. Образцы нагревали в среде азота от 20 до 250°C при скорости нагрева 3°C/мин.

Термический гравиметрический анализ (ТГА) проводили с применением комбинированного термоанализатора STA-600 TGA-DTA (PerkinElmer, США). Образцы (0,1 г) загружали в алюминиевые чашки и нагревали от 30 до 750°C со скоростью 5°C/мин в атмосфере азота.

Для исследования ионной проводимости подготовленных ГПЭ была использована электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС). Электрохимическое сопротивление ГПЭ измеряли при температуре окружающей среды в диапазоне частот от 500 до 1000 Гц при амплитуде сигнала переменного тока 10 мВ на измерителе импеданса Elins Z-2000 (Россия) с использованием герметичных симметричных ячеек, оснащенных блокирующими электродами из нержавеющей стали. В каждой серии экспериментов для измерения импеданса использовались четыре образца. В качестве результата было принято среднее значение, полученное по данным импеданса для четырех образцов.

Результаты и обсуждение

Взаимодействие ЯА с терминальными гидроксильными группами ФИП-ППО протекает по хорошо известной схеме. Полноту протекания взаимодействия ФИП-ППО с ЯА (рис. 1) определяли методами титриметрического анализа карбоксильных групп и с использованием ИК спектроскопии.

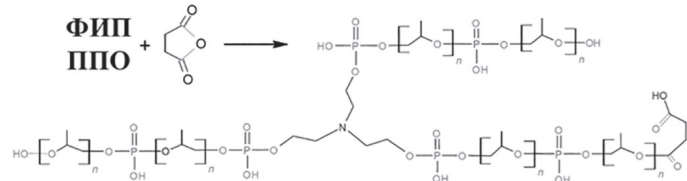


Рис. 1. Схема взаимодействия ФИП-ППО с ЯА.

На основе ФИП-ППО-ЯА-ПУ были получены полимерные гель-электролиты путем их пропитки 1 М раствором LiBF₄ в γ -бутиrolактоне и исследована их ионная проводимость. Согласно рис. 2, при использовании ФИП-ППО-ЯА наблюдается четырехкратный рост ионной проводимости ФИП-ППО-ЯА-ПУ в сравнении с ФИП-ППО-ПУ, достигая значений $3,02 \cdot 10^{-3}$ См/см. Максимальные значения $\sigma_{уд}$ достигаются при мольном соотношении [ЯА]:[ТГЭА] = 1,8.

В связи с тем, что характер ионной проводимости ФИП-ППО-ЯА-ПУ в зависимости от содержания янтарного ангидрида в ФИП-ППО-ЯА не является аддитивным, было изучено влияние содержания ЯА в ФИП-ППО-ЯА на некоторые физико-химические характеристики ФИП-ППО-ЯА.

В области, в которой происходит рост значений $\sigma_{уд}$ для ФИП-ППО-ЯА-ПУ, происходит увеличение динамической вязкости и плотности ФИП-ППО-ЯА (табл. 1). Полученные результаты позволяют судить об активном участии карбоксильных групп в фор-

мировании межмолекулярных взаимодействий, в которые вовлечены, кроме того, и фосфорно-кислотные группы ФИП-ППО-ЯА.

Таблица 1. Значения плотности (ρ) и динамической вязкости (η) для ФИП-ППО-ЯА при различном мольном соотношении [ЯА] : [ТГЭА] при T = 20°C.

[ЯА] : [ТГЭА]	η , мПа·с	ρ , г/см ³
0	474,00	1,0272
0,1	515,20	1,0338
0,25	531,52	1,0351
0,5	551,43	1,0362
0,75	565,82	1,0367
1,0	577,20	1,0368
1,5	637,66	1,0397
2,0	682,87	1,0396

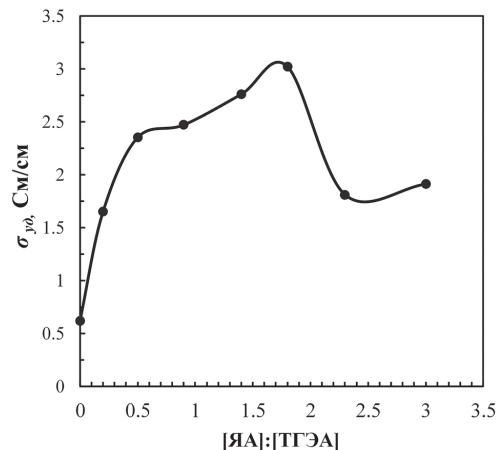


Рис. 2. Зависимость ионной проводимости ПГЭ на основе ФИП-ППО-ЯА-ПУ от соотношения [ЯА]:[ТГЭА].

Структурная организация ФИП-ППО-ЯА оказывает влияние и на надмолекулярную структуру ФИП-ППО-ЯА-ПУ, исследованную путём измерений тангенса угла диэлектрических потерь (tg δ) (рис. 3). Так, для немодифицированного ФИП-ППО-ПУ температурная область α -перехода наблюдается при минус 20°C (рис. 3, кривая 1).

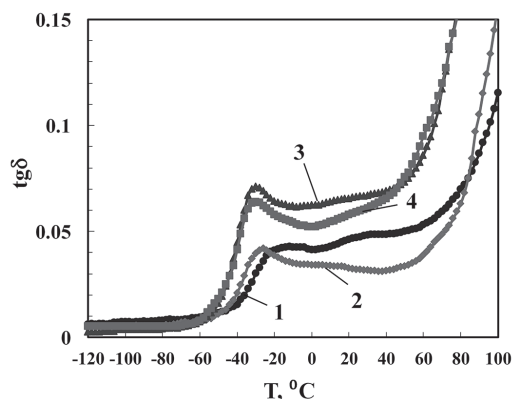


Рис. 3. Температурные зависимости tg δ для ФИП-ППО-ПУ (1), ФИП-ППО-0,2 ЯА-ПУ (2), ФИП-ППО-0,9 ЯА-ПУ (3), ФИП-ППО-1,8 ЯА-ПУ (4).

Для ФИП-ППО-ЯА-ПУ, полученного при [ЯА]:[ТГЭА] = 0,2, температура начала сегментальной подвижности (α -переход) понижается до -35°C, а при соотношении [ЯА]:[ТГЭА] = 0,4 достигает -45°C. Такое значительное понижение температуры α -перехода для ФИП-ППО-ЯА-ПУ может быть объяснено как выделением ППО составляющей в собственную микрофазу, так и усилением вовлечения ионогенных групп в кластерообразование.

Согласно термомеханическим исследованиям (рис. 4), для ФИП-ППО-ЯА-ПУ релаксационные переходы в высокотемпературной области в сравнении с ФИП-ППО-ПУ, напротив, повышаются с T = 120°C до T = 130°C. При этом наблюдается возрастание на 30°C температуры начала термодеструктивного течения для ФИП-ППО-ЯА-ПУ в сравнении с ФИП-ППО-ПУ.

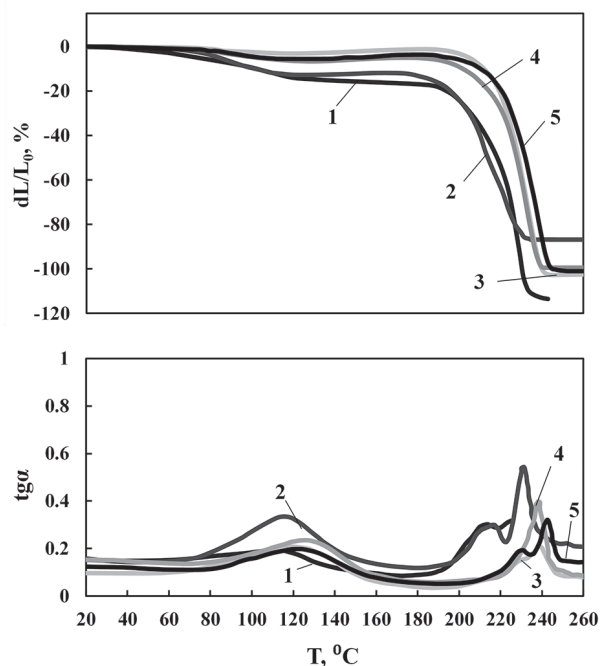


Рис. 4. ТМА и ДМА кривые для ФИП–ППО–ПУ (1), ФИП–ППО–0,2 ЯА–ПУ (2), ФИП–ППО–0,9 ЯА–ПУ (3), ФИП–ППО–1,4 ЯА–ПУ (4), ФИП–ППО–1,8 ЯА–ПУ (5).

Результаты ТМА и ДМА анализа позволяют сделать вывод о более прочной упаковке ионных кластеров в полимерной матрице ФИП–ППО–ЯА–ПУ в сравнении с ФИП–ППО–ПУ. Дополнительным подтверждением усиления сегрегации ППО компонента в собственную микрофазу в составе ФИП–ППО–ЯА–ПУ являются результаты физико-механического тестирования (табл. 2), согласующиеся с ТМА анализом. Так, с ростом содержания ЯА повышаются значения относительного удлинения и прочности при разрыве образцов.

Таблица 2. Физико-механические характеристики ФИП–ППО–ЯА–ПУ, полученных при различных соотношениях [ЯА]:[ТГЭА].

[ЯА]:[ТГЭА]	ε , %	σ , МПа
0	21	3,7
0,9	58	4,1
1,4	59	4,2
1,8	60	4,3

Согласно данным термогравиметрического анализа, термостойкость полученных на основе ФИП–ППО–ЯА полиуретанов сохраняется на уровне термостойкости ФИП–ППО–ПУ. Так, температура потери массы 5% ($T_{5\%}$) находится для всех образцов в области 275°C, для $T_{10\%}$ эта область составляет 300°C, а для $T_{50\%}$ – соответственно, 335°C. То есть, термостойкость ФИП–ППО–ЯА–ПУ определяется химическим строением ФИП–ППО.

Заключение

На основе ФИП–ППО, модифицированных янтарным ангидридом, синтезированы полиуретановые иономеры. Использование ЯА при синтезе ФИП–ППО привело к 4-кратному повышению ионной проводимости получаемых с их использованием полиуретановых гель-электролитов. Установлено оптимальное содержание ЯА в составе ФИП–ППО–ЯА–ПУ. Показано, что использование ЯА при синтезе ФИП–ППО привело к повышению ионной проводимости ПГЭ в четыре раза. Установлено, что объединение фосфат-анионов в кластеры и введение карбоксилат-анионов в структуру кластеров приводит к изменению упаковки как ФИП–ППО, так и получаемых с их использованием полиуретанов.

Благодарность

Работа выполнена за счет предоставленного в 2024 году Академией наук Республики Татарстан гранта на осуществление фундаментальных и прикладных научных работ в научных и образовательных организациях, предприятиях и организациях реального сектора экономики Республики Татарстан.

Литература

- Shen H., Wu G., Ma T., Li M., Tian Y., Chen S., Cai S., Li Z. Lithophilic interlayer with electrolyte-reservoir and dendrite-buffer for high-performance lithium metal batteries // *Nanomaterials*. 2025. Vol. 15. P. 710. DOI:10.1021/acsnenergylett.9b01987.
- Senthilkumar K.K., Thiruvengadathan R., Raghava R.B.T.S. Recent advancements in Na super ionic conductor-incorporated composite polymer electrolytes for sodium-ion battery application // *Electrochem*. 2025. Vol. 6. P. 6. DOI:10.3390/electrochem6010006.
- Sare H., Dong D. Electrochromic polymers: from electrodeposition to hybrid solid devices // *Energies*. 2024. Vol. 17. P. 232. DOI:10.3390/en17010232.
- Gao Y., Yan Z., Gray J. L., He X., Wang D., Chen T., Huang Q., Li Y.C., Wang H., Kim S.H., Mallouk T.E., Wang D. Polymer-inorganic solid-electrolyte interphase for stable lithium metal batteries under lean electrolyte conditions // *Nat. Mater.* 2019. Vol. 18. P. 384–389. DOI: 10.1038/s41563-019-0305-8.
- Chen S., Wen K., Fan J., Bando Y., Golberg D. Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: from liquid to solid electrolytes // *J. Mater. Chem.* 2018. Vol. 6. P. 11631–11663. DOI:10.1039/C8TA03358G.
- Cho Y.-G., Hwang C., Cheong D.S., Kim Y.-S., Song H.-K. Gel/solid polymer electrolytes characterized by in situ gelation or polymerization for electrochemical energy systems // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 31, N20. P. 1804909. DOI: 10.1038/s41563-019-0305-8.
- Shin I., Nam J., Lee K., Kim E., Kim T.-H. Poly(ethylene glycol) (PEG)-crosslinked poly(vinyl pyridine)-PEG-poly(vinyl pyridine)-based triblock copolymers prepared by RAFT polymerization as novel gel polymer electrolytes // *Polym. Chem.* 2018. Vol. 9. P. 5190–5199. DOI:10.1039/C8PY01097H.
- Ma Y., Ma J., Chai J., Liu Z., Ding G., Xu G., Liu H., Chen B., Zhou X., Cui G., Chen L. Two players make a formidable combination: in situ generated poly(acrylic anhydride-2-methyl-acrylic acid-2-oxirane-ethyl ester-methyl methacrylate) cross-linking gel polymer electrolyte toward 5 V high-voltage batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 41462–41472. DOI:10.1021/acsaami.7b11342.
- Gao L., Li J.X., Sarmad B., Cheng B.W., Kang W.M., Deng N.P. A 3D polyacrylonitrile nanofiber and flexible polydimethylsiloxane macromolecule combined all-solid-state composite electrolyte for efficient lithium metal batteries // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12. P. 14279–14289. DOI:10.1039/d0nr04244g.
- Liang Y.F., Deng S.J., Xia Y., Wang X.L., Xia X.H., Wu J.B., Gu C.D., Tu J.P. A superior composite gel polymer electrolyte of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) for rechargeable solid-state lithium ion batteries // *Mater. Res. Bull.* 2018. Vol. 102. P. 412–417. DOI:10.1016/j.materresbull.2018.02.051.
- Lv Z., Tang Y., Dong S., Zhou Q., Cui G. Polyurethane-based polymer electrolytes for lithium Batteries: Advances and perspectives // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 430. P. 132659. DOI:10.1039/d4ra06863g.
- Lin Z., Guo X., Yang Y., Tang M., Wei Q., Yu H. Block copolymer electrolyte with adjustable functional units for solid polymer lithium metal battery // *J. Energy Chem.* 2021. Vol. 52. P. 67–74. DOI:10.1016/j.jechem.2020.04.052.
- Gao Y., Wang C., Wang H., Feng C., Pan H., Zhang Z., He J., Wang Q. Polyurethane/LLZTO solid electrolyte with excellent mechanical strength and electrochemical property for advanced lithium metal battery // *Chem. Eng. J.* 2023. Vol. 474. P. 145446. DOI:10.1016/j.cej.2023.145446.
- Jaumaux P., Liu Q., Zhou D., Xu X., Wang T., Wang Y., Kang F., Li B., Wang G. Deep-eutectic-solvent-based self-healing polymer electrolyte for safe and long-life lithium-metal batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. Vol. 59. P. 9134–9142. DOI:10.1002/anie.202001793.
- Wang H., Li X., Zeng Q., Li Z., Liu Y., Guan J., Jiang Y., Chen L., Cao Y., Li R. A novel hyperbranched polyurethane solid electrolyte for room temperature ultra-long cycling lithium-ion batteries // *Energy Storage Mater.* 2024. Vol. 66. P. 103188. DOI:10.1016/j.ensm.2024.103188.
- Davletbaeva I.M., Nizamov A.A., Yudina A.V., Baymuratova G.R., Yarmolenko O.V., Sazonov O.O., Davletbaev R.S. Gel-polymer electrolytes based on polyurethane ionomers for lithium power sources // *RSC Adv.* 2021. Vol. 11. P. 21548. DOI:10.1039/D1RA01312B.