

Физико-химические свойства гибридных нанокompозитов типа гость—хозяин на основе полианилина

О. Ю. Посудиевский,* В. Д. Походенко

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского Национальной академии наук Украины,
Украина, Киев 03028, просп. Науки, 31.
Факс: +38 (044) 265 6216. E-mail: posol@inphyschem-nas.kiev.ua

Рассмотрено влияние способа получения гибридных нанокompозитов типа гость—хозяин на основе одного из электропроводящих полимеров — полианилина — на их строение, электропроводность и электрохимические характеристики, электронное состояние и редокс-активность.

Ключевые слова: гибридные нанокompозиты типа гость—хозяин, электропроводящие полимеры, полианилин, слоистые оксиды переходных металлов.

Наноструктурированные материалы являются в настоящее время предметом интенсивных исследований в химии и физике твердого тела^{1–4}. Отличаясь от обычных материалов размером структурных единиц, их составляющих, наноматериалы часто проявляют свойства, которые сильно отличаются от характеристик массивных материалов, причем обнаруживается возможность целенаправленного изменения этих свойств. Это предопределяет многообещающие перспективы практических приложений, в том числе в одноэлектронных устройствах, молекулярной электронике, сенсорах, солнечных элементах, твердотельных аккумуляторах, топливных элементах и др.

Среди новых наноструктурированных материалов гибридные материалы, объединяющие органическую и неорганическую компоненты, занимают, по-видимому, особое место, обусловленное не только использованием преимуществ наноматериалов вообще, но и потенциальной возможностью достижения синергизма свойств органической и неорганической компонент материалов⁵. Это относится как к конструкционным материалам⁶, так и к материалам со специфическими функциональными характеристиками, определяющими их использование в приборах и устройствах. Среди органических материалов электропроводящие сопряженные полимеры (ЭПП) привлекают в настоящее время наибольшее внимание исследователей. Главная причина заключается в уникальной совокупности физико-химических свойств, которой обладает этот класс органических материалов и которая предопределяет возможность разнообразных применений материалов на основе электропроводящих сопряженных полимеров.

Одной из областей, вызывающих повышенный интерес, является разработка материалов для электродов литиевых (литий-ионных) источников тока. Она основана как на собственной редокс-активности

электропроводящих сопряженных полимеров, так и на возможности реализации разнообразных структур получаемых гибридных нанокompозитов, которые делятся на два основных типа. Первый базируется на введении неорганических наночастиц в матрицу электропроводящего полимера^{7–9}. Обычным способом приготовления таких нанокompозитов является химическая полимеризация соответствующего мономера на поверхности диспергированных неорганических наночастиц^{7,8} либо наоборот — формирование геля оксида в присутствии дисперсии предварительно полученного электропроводящего полимера⁹. В нанокompозитах такого типа электропроводящие сопряженные полимеры выступают в роли и связующего, и электропроводящей матрицы. Структура нанокompозитов другого типа формируется, когда электропроводящие сопряженные полимеры интеркалируют внутрь или формируются внутри межслоевого пространства неорганических наночастиц, образуя соединения типа гость—хозяин^{10–23}. Главным достоинством гибридных нанокompозитов, относящихся к любому из двух описанных типов, является стабилизирующее воздействие электропроводящих сопряженных полимеров на электрохимическое функционирование электродов, в которых используются оксиды переходных металлов и которые способны накапливать внедряющийся литий без нарушения целостности каркаса.

Настоящая работа посвящена изучению влияния способов получения гибридных нанокompозитов типа гость—хозяин на примере одного из представителей электропроводящих сопряженных полимеров — полианилина (1) — на их строение, электропроводность и электрохимические характеристики, электронное состояние и редокс-активность. Интерес к полианилину (1) как органической компоненте рассматриваемого класса гибридных нанокompозитов обусловлен

тем, что, с одной стороны, его использование, как известно, приводит к наилучшим функциональным характеристикам получаемых наноматериалов⁵, а с другой, — возможность получения I в разнообразных формах позволяет изучить фундаментальные аспекты приготовления нанокompозитов различными способами.

Экспериментальная часть

Гибридные нанокompозиты типа гость—хозяин на основе полианилина были получены по методикам, подробно изложенным ранее^{19–23}.

C, H, N-анализ проводили на приборе «Carlo Erba». Определение содержания переходных металлов в нанокompозитах осуществляли спектрофотометрически, серы — методом сплавления с натрием. Содержание полимеров в нанокompозитах определяли, растворяя неорганическую компоненту в 2%-ном водном растворе NaOH. ИК-спектры образцов (таблетки с KBr) получены на спектрометре «Bruker IFS 48». Структура образцов была исследована при помощи рентгеновской дифракции порошков (ДРОН 3М) с использованием фильтрованного Cu-K α -излучения. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «Varian E-9» с использованием в качестве стандарта для определения g-фактора и ширины линии образца, содержащего изоморфно замещенные ионы Mn²⁺ в кристаллической решетке MgO. Измерение удельной электропроводности таблетированных образцов нанокompозитов осуществляли четырехзондовым методом с точностью 10%, причем омический характер контактов с электропроводящим полимерным материалом достигался электрохимическим нанесением золота на острия зондов. При тестировании нанокompозитов в моделях литиевых источников тока хронопотенциометрические измерения проводили в двухэлектродной ячейке, собранной в сухом боксе в атмосфере аргона, в гальваностатическом режиме в области изменения потенциала от 4.3 до 2.0 В относительно Li/Li⁺. Смесь изучаемого материала, ацетиленовой сажи и политетрафторэтилена в соотношении 80 : 15 : 5 мас.% прессовали на сетке из нержавеющей стали, сушили под вакуумом при 100°C и затем использовали в качестве катода совместно с литиевым анодом. Раствор 1 M LiClO₄ в смеси растворителей этиленкарбонат—диэтилкарбонат (50 : 50 об.%) применяли в качестве электроли-

та. Полученные заряд-разрядные кривые использовали для определения удельной емкости катодного материала и расчета зависимости дифференциальной емкости от потенциала.

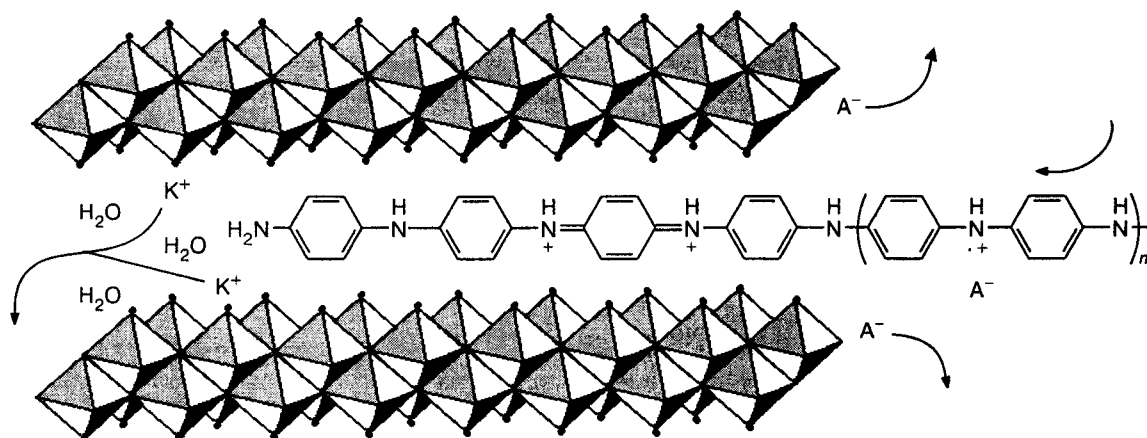
Обсуждение полученных результатов

Обычным способом получения нанокompозитов типа гость—хозяин является интеркаляционная полимеризация *in situ* (способ I)²⁴. В рамках этого подхода соответствующие мономеры интеркалируют внутрь неорганической матрицы, где они полимеризуются под воздействием либо окислительной способности хозяина (например, оксида ванадия)^{10–17}, либо внешнего окислителя (как в случае, например, оксида молибдена)²⁵. Альтернативным способом получения нанокompозитов типа гость—хозяин является прямая интеркаляция ЭПП внутрь неорганической матрицы (способ II)^{10,19,20–22} (схема 1).

Следует отметить, что внедрение ЭПП происходит лишь в том случае, когда неорганический хозяин находится в форме наноразмерных частиц и его межслоевое пространство расширено за счет присутствия в них гидратированных катионов. Поэтому для получения нанокompозитов используются в основном водные золи оксидов, содержащие частицы размером порядка 10 нм^{10,19–23}.

Интеркаляционная полимеризация анилина, используемая для получения нанокompозитов типа гость—хозяин способом I, является окислительной по своей природе. В результате макромолекулы ЭПП несут положительный заряд внутри матрицы хозяина, являющейся своеобразным допантом, компенсирующим заряд полианилина. Поэтому в этом случае, а также при реализации способа II — прямой интеркаляции полимера в *p*-допированном состоянии — нарушается распределение зарядов в наночастицах оксидов металлов, которое обеспечивает их стабильность в водном золе, причем образование нанокompозитов визуально наблюдается в виде формирования геля. В случае использования способа II гелеоб-

Схема 1

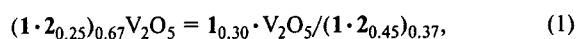


разование начинается практически сразу после смешивания водного золь оксида металла и раствора ЭПП²². Движущей силой процесса, скорее всего, является замена катионов, которые находятся в межслоевом пространстве оксида, на несущую положительный заряд цепь полимера^{20–22}. В случае использования способа I перед началом гелеобразования наблюдается заметный индукционный период, который при введении анилина в водный золь оксида несколько длиннее, чем при введении соли анилина, т.е. заряженного (протонированного) анилина. Наличие индукционного периода, по-видимому, обусловлено иным механизмом интеркаляции органической компоненты. В первом случае анилин, вероятно, внедряется внутрь оксида или сначала в виде незаряженной молекулы и при этом движущей силой интеркаляции является, например, сродство анилина к протонам, расположенным в межслоевом пространстве, ван-дер-ваальсовое взаимодействие анилин–неорганический оксид и т.д.^{9,25}, или за счет ионного обмена после предварительного протонирования в водном золе оксида. В обоих случаях, по-видимому, должен наблюдаться индукционный период образования нанокompозита, поскольку движущие силы процесса интеркаляции в первом случае существенно уступают ионному обмену, а во втором случае водный золь оксида металла имеет слабокислое значение pH, что замедляет протонирование анилина перед его интеркаляцией.

Подтверждением формирования структуры типа гость—хозяин является увеличение высоты межслоевого пространства неорганической матрицы. Оба способа получения нанокompозитов типа гость—хозяин приводят к аналогичным результатам: например, для V_2O_5 наблюдается увеличение межслоевого расстояния от характерной для ксерогеля величины 11.6 до 14.0–14.4 Å, так что высота межслоевого пространства, равная 5.2–5.6 Å (здесь учитывается замещение полимером монослоя молекул воды высотой 2.8 Å), соответствует конформации макромолекул полианилина с фенильными кольцами, расположенными преимущественно перпендикулярно слоям хозяина²⁴. Следует, однако, отметить, что возможно и другое расположение полимера: (1) плоскость фенильных колец полианилина преимущественно параллельна слоям хозяина и высота межслоевого пространства составляет 4.2 Å²⁰, (2) реализуется спиральная конформация цепей при высоте межслоевого пространства 6.8 Å^{25,26}.

На основании приведенных значений высоты межслоевого пространства в наночастицах оксидов металлов можно сделать важный вывод о строении нанокompозитов, получаемых при помощи различных методов. Действительно, значения высоты порядка 0.5 нм в случае прямой интеркаляции (способ II) даже полианилина, допированного гетерополикислотами кеггиновского типа²², объемные анионы которых имеют размер порядка 1 нм, подразумевают отсутствие внедрения допанта вместе с цепями полимера внутрь структуры неорганического хозяи-

на. В случае получения нанокompозитов по способу II средняя длина цепей ЭПП намного превышает размер неорганических наночастиц^{19,20}. Поэтому полимерные цепи могут находиться как внутри межслоевого пространства неорганических частиц, формируя структурно однородную (в спектрах рентгеновской дифракции присутствуют рефлексы, которые соответствуют только одному значению межслоевого расстояния) фазу, так и вне ее. В совокупности это позволяет представить состав нанокompозитов на основе полианилина, допированного камфорасульфокислотой (2), и оксидов ванадия или молибдена (на основе данных элементного анализа^{19,20}) следующим образом:



В правых частях формул (1) и (2) в явном виде показана часть полимера, которая находится в межслоевом пространстве оксидов переходных металлов без анионов-допантов, и остальная часть полимера, находящаяся вне неорганических наночастиц в допированном состоянии с соответствующими анионами-допантами. Важно, что в нанокompозите на основе оксида ванадия степень допирования этой части полимера существенно выше, чем в случае оксида молибдена. По нашему мнению, это объясняет как высокое абсолютное значение электропроводности нанокompозита на основе оксида ванадия на уровне $10 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$,²⁰ так и существенно меньшую электропроводность нанокompозита на основе оксида молибдена ($6 \cdot 10^{-1} \text{ см} \cdot \text{см}^{-1}$)¹⁹.

Степень допирования I внутри неорганической матрицы оказывает влияние на электрохимическую активность нанокompозита при его использовании в качестве активной компоненты катода литиевого источника тока. В случае получения нанокompозитов типа гость—хозяин по способу I макромолекулы I находятся в допированном состоянии, а неорганическая матрица, несущая отрицательный заряд, выступает в роли допанта. В пользу этого заключения свидетельствуют данные ЭПР и ИК-спектроскопии. В спектрах ЭПР нанокompозитов присутствует только один интенсивный синглет с g-фактором, соответствующим сигналу парамагнитных ионов V^{4+} или Mo^{5+} . Эти ионы появляются в оксидах еще на стадии образования зольей. В случае оксида ванадия их количество после интеркаляционной полимеризации возрастает: если в спектре ксерогеля сигнал представлен октетом линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядрами ^{51}V ($I = 7/2$) изолированных ионов V^{4+} , то в спектре нанокompозита присутствует интенсивный синглет с $g = 1.97$, который, как показано в работах^{27,28}, может быть следствием роста концентрации ионов V^{4+} выше 16%. Отсутствие в спектре ЭПР нанокompозита сигнала делокализованных органических катион-радикалов допированного полианилина, по-видимому, связано с быстрым антиферромагнитным обменом их

спина со спинами локализованных парамагнитных центров неорганической матрицы²⁹. В ИК-спектрах нанокompозитов, полученных этим способом, присутствует полоса в области 1140 см^{-1} ,^{20,24,25} характерная для электропроводящего (допированного) состояния полианилина³⁰.

В случае нанокompозитов типа гость—хозяин, полученных способом II, полианилин находится внутри межслоевого пространства, по-видимому, в состоянии основания эмеральдина, т.е. в дедопированном состоянии. Действительно, в ИК-спектрах нанокompозитов^{19–20} наблюдается существенный вклад полосы в области 1160 см^{-1} , характерной для этого состояния полимера³⁰. Кроме того, в спектрах ЭПР нанокompозита на основе MoO_3 не удалось обнаружить сигнал от восстановленных ионов Mo^{5+} ,¹⁹ а для нанокompозитов на основе V_2O_5 обнаружены лишь следы сверхтонкой структуры, обусловленной ионами V^{4+} .²⁰ Совокупность приведенных данных позволяет предположить, что в результате интеркаляции происходит переход полианилина из допированного состояния в виде соли эмеральдина в недопированное состояние основания эмеральдина в соответствии со схемой 2. Вероятно, это связано с особой природой полианилина, отличающей его от других ЭПП: равновесие между электропроводящим (допированным) и непроводящим (дедопированным) состояниями полианилина является кислотно-основным по своей природе^{31,32}.

С точки зрения достижения оптимальных функциональных характеристик гибридных нанокompозитов рассматриваемого типа (см. далее) существенным является установление возможности влияния на состояние данного кислотно-основного равновесия. На примере оксида ванадия показано^{21,23}, что такое влияние может быть достигнуто за счет присутствия в межслоевом пространстве одновременно с полианилином макромолекул ионпроводящего полимера полиэтиленоксида (З)²¹, способных к взаимодействию с катионами, или редокс-активного полимера — поли(2,5-димеркаптотиофена)²³, который из-за высокого сродства к протонам при восстановлении может образовывать с полианилином согласованно функционирующую пару³³.

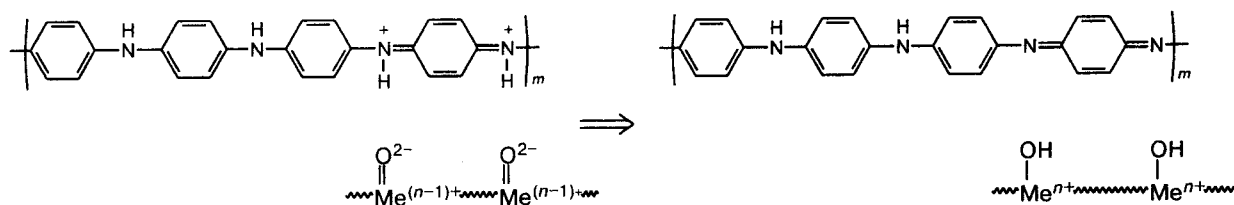
Следует отметить, что при формировании нанокompозитов, в которых органическая компонента представлена двумя разными по природе полимерами, наблюдаются закономерности, аналогичные описанным выше в случае нанокompозитов, содержащих только полианилин. Так, из данных элементного

анализа трехкомпонентных нанокompозитов $1_{0.29} \cdot 3_{0.86} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $(1+3)\text{—V}_2\text{O}_5$ и $(1 \cdot 2_{0.12})_{0.62} \cdot 3_{0.85} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $(1 \cdot 2+3)\text{—V}_2\text{O}_5$, полученных соответственно способами I и II,²⁰ следует, что при практически одинаковом содержании полиэтиленоксида второй нанокompозит содержит существенно больше полианилина, чем первый. Это можно объяснить тем, что макромолекулы I не входят полностью внутрь межслоевого пространства V_2O_5 и часть полимера остается вне частиц оксида, образуя, как отмечалось нами выше, соответствующую надмолекулярную структуру. При образовании трехкомпонентных нанокompозитов лишь незначительная часть макромолекул 3 выходит из V_2O_5 (и затем удаляется в процессе очистки материала) и I внедряется в межслоевое пространство, в основном в дополнение к 3. Кроме того, содержание I в нанокompозите $(1 \cdot 2+3)\text{—V}_2\text{O}_5$ и его аналоге $1 \cdot 2\text{—V}_2\text{O}_5$ также почти одинаково²¹, т.е. наличие полиэтиленоксида внутри V_2O_5 не препятствует интеркаляции в него заряженных макромолекул полианилина. Это согласуется с тем, что движущей силой прямой интеркаляции *p*-допированного полимера в слоистый оксид является замена катионов (протонов в случае V_2O_5), находящихся внутри неорганических наночастиц, на положительно заряженную цепь полимера^{20,24}. В то же время количество полианилина в нанокompозите $(1+3)\text{—V}_2\text{O}_5$ несколько меньше, чем в его аналоге $1\text{—V}_2\text{O}_5$, что подразумевает ограничивающее влияние интеркалированного полиэтиленоксида в случае реализации способа I.

Основной областью применения рассматриваемых гибридных нанокompозитов типа гость—хозяин могут стать литиевые источники тока. Рассмотрим на примере материалов на основе V_2O_5 емкостные характеристики описанных нанокompозитов. Данные настоящей работы свидетельствуют о том, что нанокompозиты, полученные способом I, имеют на порядок более высокие характеристики ($150\text{—}200\text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) по сравнению с нанокompозитами, полученными способом II ($20\text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$).

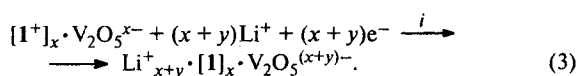
По нашему мнению, может быть несколько причин, обуславливающих такое соотношение характеристик рассматриваемых материалов. Среди них следует отметить, по-видимому, прежде всего тот факт, что в нанокompозитах типа гость—хозяин, получаемых способом II, существенная доля макромолекул полианилина находится в недопированном состоянии, особенно та часть полимерной компоненты, которая расположена внутри межслоевого пространства хозяина, а оно (основание эмеральдина) не является

Схема 2



электрохимически активным в апротонных электролитах^{34,35}. Следовательно, интеркалированные макромолекулы полианилина могут служить лишь в качестве «опоры» слоев неорганической матрицы, практически не давая вклада в удельную зарядную емкость материала. Часть полианилина, находящаяся вне неорганической матрицы, также не обладает большой удельной емкостью (вследствие частичного дедопирования (уравнение (1)) и невысокого, по сравнению с V_2O_5 , значения удельной емкости даже полностью допированного полианилина), что приводит к очевидному снижению удельных характеристик материала в целом. Следует упомянуть тот факт, что наноконкомпозиты, получаемые способом II, содержат существенное количество растворителя полианилина, используемого при синтезе, что также может дезактивировать поверхность электродов.

В отличие от этого, в наноконкомпозитах, получаемых способом I, полианилин находится только внутри межслоевого пространства^{9,25,26} в допированном состоянии, так что процесс разряда наноконкомпозитов такого типа описывается уравнением



i. Восстановление.

Поэтому полимер может давать вклад в удельную зарядную емкость материала.

Следует подчеркнуть, что высокая начальная удельная емкость ксерогеля V_2O_5 быстро уменьшается при циклировании (рис. 1). Стабильность удельной емкости электроактивного материала при циклировании является одной из важнейших характеристик электродной массы, приготовленной на его основе.³⁶ В этом отношении наноконкомпозит $1-V_2O_5$ существенно превосходит индивидуальный ксерогель V_2O_5 ,³⁷ что, по-видимому, обусловлено, с одной стороны, влиянием укрепления слоистой структуры оксида благодаря подпиранию слоев хозяина макромолекулами гостя, а с другой, — уменьшением нежелательных последствий³⁸ в результате замены гидрати-

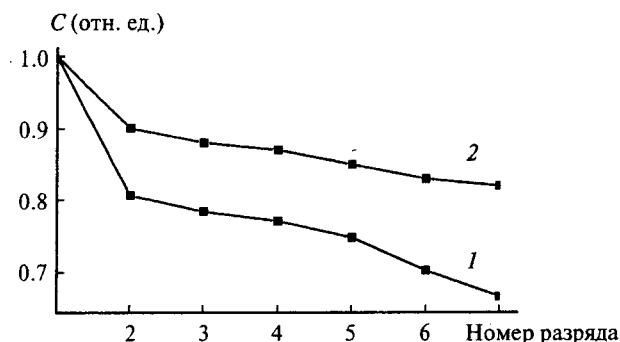
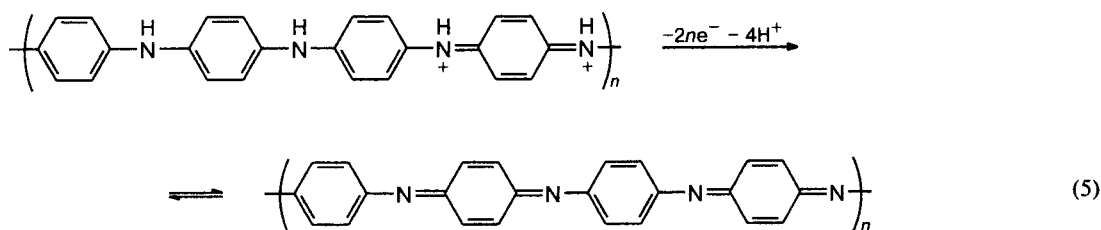
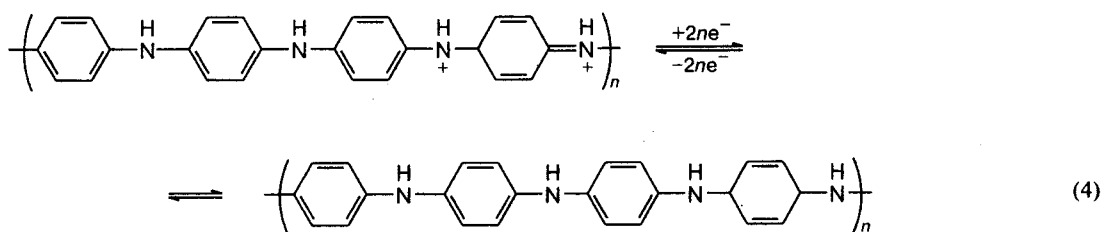


Рис. 1. Зависимость удельной емкости (C , по отношению к емкости при первом разряде) ксерогеля V_2O_5 (1) и наноконкомпозита $1-V_2O_5$ (2).

рованных протонов на положительно заряженные цепи полианилина. Важно, чтобы в процессе разряда-заряда в соответствии с уравнением (3) в полианилине осуществлялись редокс-переходы, не связанные с потерей протонов (уравнение (4)), т.е. в процессе заряда полианилина не происходило окисления до состояния нигранилина или даже до пернигранилина (уравнение (5)).

Стабильность циклируемости в процессе разряда-заряда гибридных наноконкомпозитных катодов можно значительно улучшить, если в наноконкомпозитах типа гость-хозяин на основе V_2O_5 в межслоевом пространстве одновременно вместе с полианилином присутствуют макромолекулы ионпроводящего полимера полиэтиленоксида²¹ или редокс-активного полимера поли(2,5-димеркаптотиофена) (4)²³. Действительно, наноконкомпозит $(1+3)-V_2O_5$ даже при неоптимизированном составе обладает после пяти циклов зарядной емкостью на уровне $150 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что в ~1.2 раза больше зарядной емкости аналогичного наноконкомпозита $1-V_2O_5$ и в ~1.5 раза больше зарядной емкости исходного ксерогеля V_2O_5 ,²¹ а емкость наноконкомпозита $(4+1)-V_2O_5$, равная $\sim 175 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $15 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$, практически не меняется на протяжении двух десятков циклов²³. Следует также отметить, что разряд трехкомпонентных наноконкомпозитов



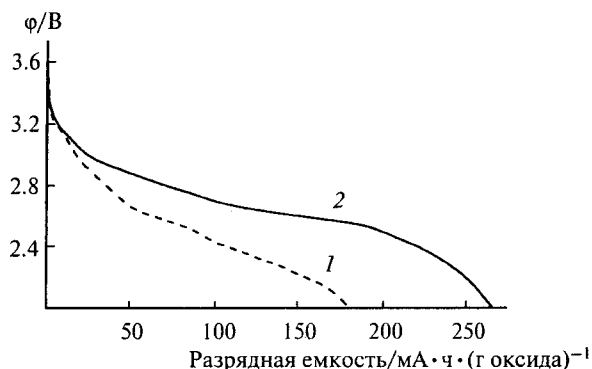


Рис. 2. Разрядные кривые нанокмпозитов 1— V_2O_5 (1) и (1+3)— V_2O_5 (2); ϕ — потенциал отн. Li/Li^+ .

протекает при больших потенциалах (рис. 2), т.е. этот тип нанокмпозитов обеспечивает большую величину удельной энергии, запасаемой в электроде на его основе.

Таким образом, на основе слоистых оксидов переходных металлов и полианилина можно получить гибридные нанокмпозиты типа гость—хозяин, имеющие различное строение. При использовании способа I макромолекулы полимера локализованы только внутри межслоевого пространства хозяина, тогда как в результате реализации способа II цепи полимера расположены как внутри, так и вне неорганической матрицы. В обоих случаях материалы обладают однородной слоистой структурой, о чем свидетельствуют данные рентгеновской дифракции.

Различия в строении нанокмпозитов обуславливают отличия в физико-химических характеристиках. При использовании способа II можно получать гибридные материалы с высоким уровнем электропроводности. Они могут найти применение в электрокатализе²² и, вероятно, в области защиты металлов от коррозии³⁹. Перспективы их использования в литиевых источниках тока пока не реализованы, хотя уже известно, что гибридные нанокмпозиты, в которых наночастицы оксидов различных переходных металлов помещены в матрицу электропроводящих сопряженных полимеров, могут иметь стабильно высокие емкостные характеристики^{7,8}.

Уровень электропроводности нанокмпозитов типа гость—хозяин, получаемых способом I, ниже электропроводности материалов, приготовленных способом II, однако существенно превышает характеристики индивидуальных оксидов переходных металлов. В совокупности с электрохимической активностью как неорганического хозяина, так и органического гостя это предопределяет перспективность использования таких гибридов в качестве активных компонент электродных масс в литиевых источниках тока. Главное преимущество описанных нанокмпозитов состоит в повышенной, по сравнению с индивидуальными оксидами, стабильности циклирования. Вместе с тем можно отметить, что практика исследований в этой области пока основана на использовании обычных методов создания электродных масс^{10–21,23},

так что получаемые электрохимические характеристики рассматриваемых материалов, по нашему мнению, вероятно, еще не приблизились к максимально достижимым значениям. Управление морфологией наноструктурированных материалов определяет путь их дальнейшего совершенствования⁴⁰. Примеры такого подхода к получению неорганических электродных материалов уже известны^{41,42}. Его реализация в области гибридных нанокмпозитов, по-видимому, способна обеспечить дальнейшее повышение их функциональных характеристик.

Список литературы

1. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Ed. H. S. Nalwa, Academic Press, San Diego, 2000, 834 p.
2. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, and H. Yan, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 353.
3. J. Grunes, Ji Zhu, and G. A. Somorjai, *Chem. Commun.*, 2003, 2257.
4. А. Л. Бучаченко, *Успехи химии*, 2003, **72**, 419 [*Russ. Chem. Rev.*, 2003, 375 (Engl. Transl.)].
5. *Functional Hybrid Materials*, Eds P. Gymež-Romero and C. Sanchez, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 417 p.
6. D. Schmidt, D. Shah, and E. P. Giannelis, *Curr. Opinion in Solid State Mater. Sci.*, 2002, **6**, 205.
7. S. Kuwabata, S. Masui, H. Tomiyori, and H. Yoneyama, *Electrochim. Acta*, 2000, **46**, 91.
8. C. Arbizzani, M. Mastragostino, and M. Rossi, *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**, 545.
9. H. P. Wong, B. C. Dave, F. Leroux, J. Harreld, B. Dunn, and L. F. Nazar, *J. Chem. Mater.*, 1998, **8**, 1019.
10. V. D. Pokhodenko, V. A. Krylov, Ya. I. Kurys, and O. Yu. Posudievsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 905.
11. H. P. Oliveira, C. F. O. Graeff, C. L. P. S. Zanta, A. C. Galina, and P. J. Gonçalves, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 371.
12. Y. Xiao, K. A. Hu, Q. C. Yu, and R. J. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80**, 2162.
13. F. Huguenin, R. M. Torresi, D. A. Buttry, J. E. Rereira da Silva, and S. I. Córdoba de Torresi, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 3555.
14. F. Huguenin, M. J. Giz, E. A. Ticianelli, and R. M. Torresi, *J. Power Sources*, 2001, **103**, 113.
15. V. Murugan, B. B. Kale, C.-W. Kwon, G. Campet, and K. Vijayamohan, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2470.
16. C.-W. Kwon, A. V. Murugan, G. Campet, J. Portier, B. B. Kale, K. Vijayamohan, and J.-H. Choy, *Electrochem. Commun.*, 2002, **4**, 384.
17. W. Chen, Q. Xu, Y. S. Hu, L. Q. Mai, and Q. Y. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1926.
18. Y. Matsuo, S. Higashika, K. Kimura, Y. Miyamoto, T. Fukutsuka, and Y. Sugie, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1592.
19. O. Yu. Posudievsky, S. A. Biskulova, and V. D. Pokhodenko, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 1446.
20. О. Ю. Посудиевский, Я. И. Курьсь, С. А. Бискулова, Ю. К. Малиновский, В. Д. Походенко, *Теор. и эксперим. химия*, 2002, **38**, 274 [*Theor. Exp. Chem.*, 2002, **38**, 278 (Engl. Transl.)].
21. O. Yu. Posudievsky, S. A. Biskulova, and V. D. Pokhodenko, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1419.
22. O. Yu. Posudievsky, Ya. I. Kurys, and V. D. Pokhodenko, *Synth. Met.*, 2004, **144**, 107.
23. O. Yu. Posudievsky, S. A. Biskulova, and V. D. Pokhodenko, *Electrochem. Commun.*, 2005, **7**, 477.

24. M. G. Kanatzidis, C.-G. Wu, H. O. Marcy, C. R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 4139.
25. T. A. Kerr, H. Wu, and L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2005.
26. G. R. Goward, T. A. Kerr, W. P. Power, and L. F. Nazar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, 449.
27. H. P. Oliveira, C. F. O. Graeff, C. L. P. S. Zanta, A. C. Galina, and P. J. Gonçalves, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 371.
28. P. E. Stallworth, F. S. Johnson, S. G. Greenbaum, S. Rasserini, J. Flowers, W. Smyrl, and J. J. Fontanella, *Solid State Ionics*, 2002, **146**, 43.
29. C.-G. Wu, D. C. DeGroot, H. O. Marcy, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, Y.-J. Liu, W. Hirpo, and M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1992.
30. S.-A. Chen and L.-C. Lin, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 473.
31. J. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 2002, **125**, 11.
32. J. Heeger, *Synth. Met.*, 2002, **125**, 23.
33. T. Tatsuma, H. Matsui, E. Shouji, and N. Oyama, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 14016.
34. N. Gospodinova and L. Terlemezyan, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 1443.
35. K. S. Ryu, K. M. Kim, S.-G. Kang, G. J. Lee, J. Joo, and S. H. Chang, *Synth. Met.*, 2000, **110**, 213.
36. M. S. Whittingham, *Solid State Ionics*, 2000, **134**, 169.
37. M. Lira-Cantú and P. Gómez-Romero, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 2029.
38. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocaru, E. Levi, and H.-J. Kim, *Electrochim. Acta*, 2002, **48**, 1899.
39. J.-M. Yeh, S.-J. Liou, C.-Y. Lai, P.-C. Wu, and T.-Y. Tsai, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1131.
40. J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 2000, **135**, 5.
41. D. Guy, B. Lestriez, and D. Guyomard, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 553.
42. R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, and J. Jamnik, *J. Power Sources*, 2003, **119–121**, 770.

Поступила в редакцию 23 июля 2004;
после доработки — 14 марта 2005