

УДК 541.64:533.7

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТРАНСПОРТА МОЛЕКУЛ, ИОНОВ, ЭЛЕКТРОНОВ И ФОТОНОВ (Обзор)

© 1994 г. Т. Шимидзу

Отделение молекулярной инженерии, Высшая школа инженерии университета Киото
Киото, 606-01, Япония

Поступила в редакцию 18.07.94 г.

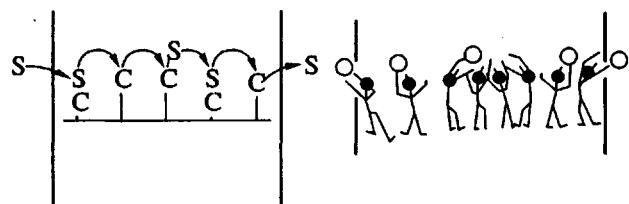
Рассмотрены новые направления мембранный науки и технологии, касающиеся переноса субстратов различного типа (от молекул и ионов до электронов и фотонов). Показано, что включение функциональных молекул в мембранные приводит к получению систем с активным и селективным транспортом, проводящих мембранных систем для передачи информации и коньюгированных ультратонких слоевых мембран, проявляющих свойства таких квантовых материалов как суперрешетки. Высказана уверенность в том, что, являясь уникальными объектами с точки зрения поверхностных свойств, мембранные непременно будут использованы в качестве материалов для превращения энергии и передачи информации.

ВВЕДЕНИЕ

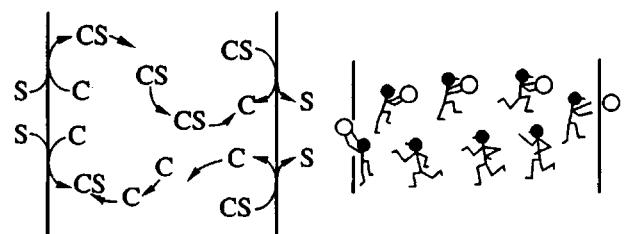
Мембранные материалы – это материалы, имеющие большую поверхность. Присутствующие на поверхности мембранные молекулы на микроуровне взаимодействуют с соответствующим субстратом, что и определяет его селективный транспорт. Мембранные играют важную роль как в биологических системах, так и в синтетических материалах, выполняя транспортные функции. Как показано в табл. 1, эти функции мембран могут быть приложимы и для процессов превращения энергии или передачи информации на качественном или количественном уровне. Кроме того, мембранные имеют протяженные области контакта с окружающей фазой, что собственно и делает их подходящими системами для изучения указанных процессов.

Разделяя две фазы, мембранные регулируют поток субстрата в соответствии с термодинамическими потенциалами взаимодействующих между собой молекул мембранных и субстрата. Наиболее важная функция мембранных транспорта – его селективность. Можно полагать, что с практической точки зрения наиболее стабильными и долгоживущими являются такие обладающие специфичностью транспорта (или способом переноса) мембранные, поры матриц которых проницаемы только для одного требуемого субстрата. В таких мембранных селективность задается размерами пор (каналов) или диффузией, под которой понимают взаимодействие между молекулами мембранных и субстрата. Контролирование размеров пор и их распределения в данных системах достаточно сложно из-за зависимости указанных параметров от природы образующих мембранные веществ.

Для решения этой задачи обычно изучают параллельно несколько семейств мембранных с фиксированным носителем, обладающими повышенной селективностью и облегченным транспортом. Такие системы привлекают внимание при изучении совместного транспорта [1], делающего возможным собственно активный транспорт (табл. 2). Эти два типа транспорта схематически могут быть представлены следующим образом:



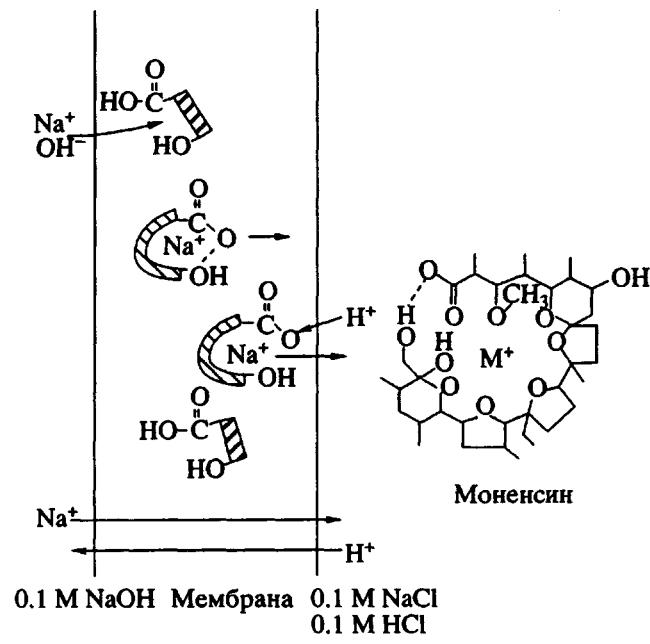
Мембрана с фиксированным носителем



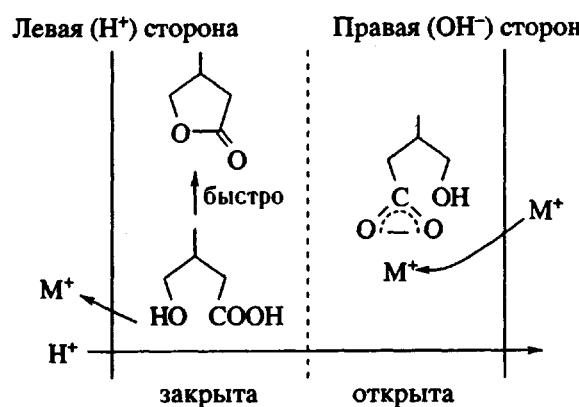
Мембрана со свободным носителем
("жидкая мембрана")

В принципе для придания мембранным второго типа заметных прочностных свойств, требуется создать комбинацию несмешивающегося с растворителем носителя и достаточно толстого мембранных слоя (что чрезвычайно трудно сделать синтетически), тогда как для мембранных первого типа может быть использован любой тип носителя, а их селективность будет определяться суммарной проницаемостью субстратов через оба барьера.

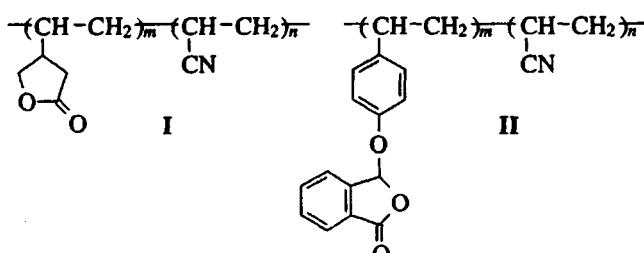
Активный транспорт ионов Na^+ не связанным с подложкой моненсином был показан нами в работе [2]: селективный и активный транспорт Na^+ переносчиком происходил одновременно с диффузионным транспортом протона:



Позже нами [3 - 5] был обнаружен активный транспорт ионов щелочных металлов лактонсодержащими мембранами, фиксированными на носителе



Мембранны были приготовлены из смеси сополимеров I и II, имеющих следующее строение:



Субстрат (ион металла) активно транспортировался за счет связывания со своим партнером на носителе, в результате чего селективность транспорта, движущей силой которого являлось изменение количества протонов, повышалась (рис. 1).

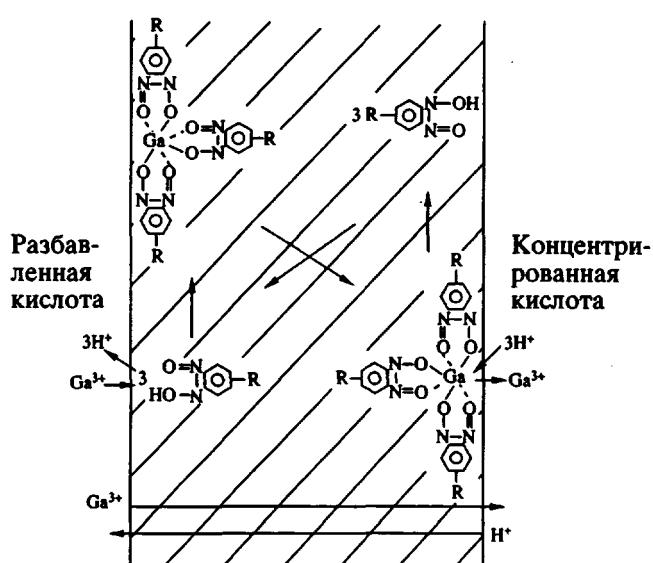
Ранее [6] на мембранах импрегнированного купферона был показан селективный и активный транспорт ионов Ga^{3+} (важного продукта для

Таблица 1. Превращение энергии и передача информации мембранами и мембранными системами

Тип превращения энергии*	Биологические системы		Искусственные системы	
	→	←	→	←
$\Phi \rightarrow X$	Фотосинтез		Фотокатализ	Хемилюминесценция
$\Phi \rightarrow \mathcal{E}$	Фоторецепторы		Фотоячейки	Электролюминесценция
$\Phi \rightarrow T$			Превращение света в тепло	
$\Phi \rightarrow M$	Фотоотклик		Фотоизомеризация	
$\Phi \rightarrow \Phi$			Нелинейные оптические материалы	
$X \rightarrow \mathcal{E}$	Вкус Обоняние Активный транспорт	Передача нервных импульсов Память	Мембранные сенсоры Мембранные топливные элементы	Ионообменные мембранны
$X \rightarrow T$	Метаболизм			
$X \rightarrow X$	Биохимические реакции			Разделение
$M \rightarrow \mathcal{E}$				Пьезоэлектричество
$T \rightarrow \mathcal{E}$				Пьезоэлектрические колебания
$\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}$	Нервы			Термоэлектричество

* Виды энергии: Φ – фото; X – химическая; \mathcal{E} – электрическая; T – тепловая; M – механическая.

полупроводниковых материалов грядущего поколения). Процесс протекал в соответствии со схемой



Результаты транспорта ионов Ga^{3+} и Al^{3+} представлены на рис. 2.

В качестве движущей силы активного транспорта может быть использована и световая энергия [7], что демонстрируется схемой

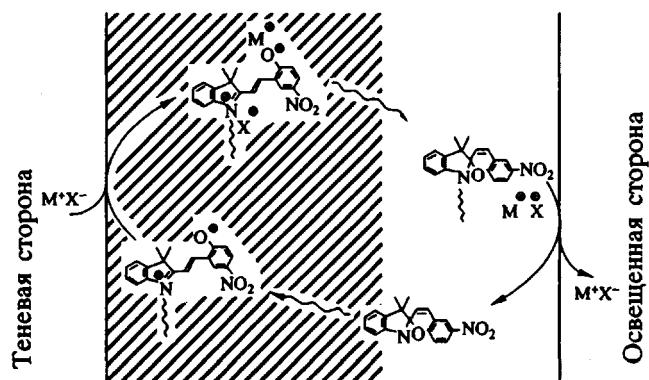


Таблица 2. Матрицы и переносчики молекул, ионов и электронов

Нейтральная молекула		
Катионы	M^+	M^+
Анионы	X^-	X^-
Электроны	e^-	e^-
		Однонаправленный транспорт
		Двунаправленный транспорт

Транспорт электронов может быть продемонстрирован парной системой комплексы никеля (носители электронов)—краун-эфиры [8]; подобные комбинированные носители были использованы для разделения водно-этанольного раствора [9].

Описан ряд носителей и содержащих их мембран, обладающих способностью селективного и активного транспорта: носители с ионами Ag^+ для разделения олефинов, с комплексами Сo для обогащения кислородом, фотоконтролируемые носители, краун-эфиры для энантиоселективного транспорта и т.д.

На сегодняшний день внимание к функциям мембран (в том числе и мембран, содержащих носители) сфокусировано главным образом на транспорте ими молекул и ионов. Рассматривая собственную функциональность мембран и касаясь развития новой области мембранный науки и технологии, мы хотели бы расширить круг транспортируемых субстратов от ионов и молекул до электронов (дырок), фотонов и до передачи энергии (табл. 3). В качестве подхода к этому направлению в настоящей работе рассматриваются свойства функционализованных проводящих полимерных мембран.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

Каждая молекула имеет свою собственную специфическую функцию и может быть использована в качестве переносчика в мембране. Функции таких молекул сводятся к изменению их электронной структуры или состояния. С точки зрения практического применения для фиксирования электронной структуры и состояния вводимых в мембраны молекул (что и определяет их свойства) в качестве подходящих матриц могут

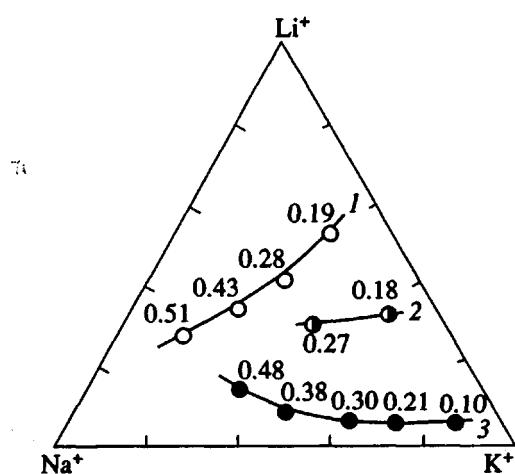
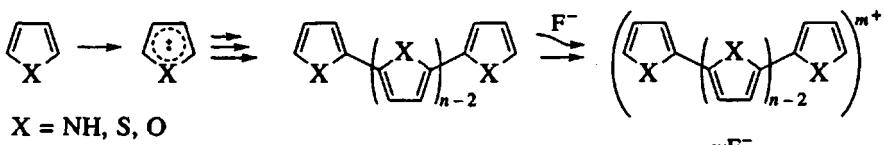


Рис. 1. Активный и селективный транспорт ионов щелочных металлов лактонсодержащими полимерными мембранными на основе смеси со-полимеров I и II состава 2 : 1 (1), 1 : 1 (2) и 1 : 3 (3). Цифры у точек отвечают молярной доле раскрытия лактоновых циклов.

быть использованы проводящие полимеры. Новые функциональные мембранны, полученные введением молекул переносчиков в проводящие полимерные мембранны, транспортируют не только молекулы и ионы, но и электроны (дырки). Такие функционализированные проводящие полимерные мембранны, содержащие включенные молекулы, являются весьма перспективными системами для современной мембранный технологии и открывают широкую дорогу к созданию принципиально новых материалов и молекулярных устройств.



Ключевым моментом такого подхода является то, что образующийся проводящий полимер (как допированный, так и недопированный) имеет пониженный по сравнению с мономером окисительно-восстановительный потенциал, за счет чего анодное допирование происходит одновременно с процессом электрополимеризации, а анионы электролита или анионные функциональные молекулы включаются в частично окисленную полимерную матрицу по принципу электронейтральности. Образующийся полимер проявляет специфические свойства, определяющиеся введенной функциональной молекулой, а проводимость полимерной матрицы снижается незначительно. Примеры проводящих полимерных систем с введенными функциональными молекулами приведены в табл. 4 [10].

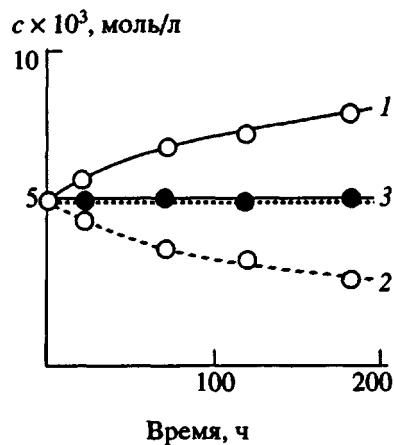


Рис. 2. Зависимость концентрации переносимых через октадецилкулерон-политетрафторэтиленовую мембрану ионов Ga^{3+} при $\text{pH} 3.5$ (1) и 1.0 (2) и ионов Al^{3+} при тех же pH (3) от времени при начальной концентрации $[\text{Ga}^{3+}] = [\text{Al}^{3+}] = 5.2 \times 10^{-3}$ моль/л.

Создание таких материалов введением функционализованных молекул переносчиков в проводящие полимерные матрицы достигается электролитической полимеризацией пиррола, тиофена, анилина, фурана и других гетероциклических молекул в присутствии отрицательно заряженных функциональных молекул [10 - 16]. Введение таких молекул может быть осуществлено и за счет их электростатического взаимодействия с положительным зарядом частично окисленной матрицы проводящего полимера при допировании последней:

Функционализированные проводящие полимерные материалы (мембранны) могут проявлять электрохромизм [10 - 22], фотоэлектронные превращения [10 - 13], электрогенерированную хемилюминесценцию [10, 14], катализ [10 - 12], контролируемый зарядом транспорт [16 - 21], сенсорные качества [10 - 12], электроаккумулирующую способность [20, 22] и т.п.

Положительно заряженные функциональные молекулы могут быть введены в полианионы проводящего полимера псевдокатодным допированием: в этом случае введение модификатора осуществляют электрохимическим восстановлением допированного полианионного проводящего полимера, причем в ходе этого процесса молекулярно гибридизованный полианион объединяется с положительно заряженной функцио-

Таблица 3. Возможности и перспективы использования мембран

	Настоящее	Будущее
Субстраты	Молекулы	Молекулы, ионы
	Ионы	Электроны, фотоны, энергия
Фазы	Газы	Газы, жидкости
	Жидкости	Твердые тела
Функции	Транспорт	Транспорт
		Превращение энергии
		Передача информации

нальной молекулой. Химические методы полимеризации (матричная [12], газофазная [13] и ионная [14]) также являются удобными методами функционализации проводящих полимеров. С их помощью могут быть введены как нейтральные, так и заряженные функциональные молекулы (табл. 5). Используя указанные методы, можно синтезировать различные функционализованные системы введением соответствующих молекул в проводящие полимеры. Ниже приводятся некоторые конкретные примеры таких систем.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ

Электрополимеризационным методом в поли-пиррол (ППР) был введен тетра(4-сульфо-фенил)порфиринат цинка. При облучении мембранны на основе этого полимера светом длиной волны 390 нм в воде в присутствии 2.0 ммоль $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-4-}$ наблюдается типичная кривая зависимости фототока от напряжения. Совпадение спектра фототока со спектром поглощения в видимой области показывает, что введенное соединение цинка выступает в качестве сенсибилизатора при генерировании анодного фототока. При этом квантовый выход при 435 нм составляет 0.1%, а сила тока пропорциональна интенсивности падающего света. Другие сенсибилизаторы, такие как порфириновые производные рутения, бенгальский розовый, индигокармин и т.д., также могут быть использованы в качестве функциональных молекул для введения в ППР; получающиеся при этом мембранны показывают значительный анодный фототок, регистрируемый электродами. Приведенные данные иллюстрируют возможности метода допирования в создании проводящих полимеров, например фоточувствительных ППР, и могут быть перспективными при созда-

Таблица 4. Свойства функциональных молекул, введенных в проводящие полимерные мембранны

Допиращий агент*	Ионоген	Свойство	Метод введения**
Антрахинон-2-сульфонат	Сульфонат	Электрохромизм	1.3
$\text{Lu}(\text{PTS})_2$	»	»	1.3
$\text{Fe}(\text{BPS})_n(\text{BP})_{3-n}$	»	»	1.3
$\text{Ru}(\text{BPS})_n(\text{BP})_{3-n}$	»	Электрохемилюминесценция	1.3
MTPPS_4 ($M = \text{Zn}, \text{PD}$)	»	Фоточувствительные электроды	1.3
МТМРуР	Пиридиний	То же	2
Бенгальский розовый	Карбоксилат	»	1.3
Индигокармин	Сульфонат	»	1.3
Поливинилсульфат	Сульфат	Мембранны с контролируемым зарядом	1.3
Полистиролсульфонат	Сульфонат	То же	1.3
Нафцион	Сульфонат	»	1.4
Полинуклеотид	Фосфат	Сенсор нуклеиновых кислот	1.3
Нуклеотид	Фосфат	То же	1.3
Пористый фильтр	—	Фильтрация	4
Фосфомолибдат	Гетерополикислоты	Электрохромизм	1
PtCl_4^{2-}	PtCl_4^{2-}	Высокодиспергированный металл	1.3
AuCl_4^-	AuCl_4^-	То же	1.3

* PTS – тетрасульфонат фталоцианина; BP – батоферандролин; BPS – дисульфонат батоферандролина; TPPS₄ – тетра(4-сульфо-фенил)порфирин; ТМРуР – тетра(4-метилпиридинил)порфирин.

** 1 – электрохимическое анодное допирование; 2 – электрохимическое псевдокатодное допирование; 3 – полимеризация на поверхности раздела фаз газ–жидкость; 4 – блочная полимеризация.

ния мягких органических солнечных фотоэлементов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МЕМБРАНЫ

Введение комплексов *tris*-(батофенантролина) железа в полипиррольные мембранны осуществлено электрополимеризацией пиррола в их присутствии. При напряжении 1.1 В наблюдалось различное окрашивание продуктов (от голубовато-серого до темно-красного), причем электрохромизм сохранялся более чем в 1000 обратимых циклов, а время изменения окраски составляло менее 100 мсек. К сожалению, комплексы выделялись из мембран даже тогда, когда их вводили в небольших количествах. Тем не менее включенные в проводящие мембранны хемилюминесцентные молекулы, такие как батофенантролиновые комплексы рутения, показывали заметную хемилюминесценцию.

МЕМБРАНЫ С ВВЕДЕННЫМИ МЕТАЛЛАМИ (ВЫСОКОДСПЕРГИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛАТЫ)

При введении в качестве поддерживающего электролита комплексных ионов PtCl_4^{2-} в ППР и AuCl_4^- в политиофен (ПТФ) удается получить

композитные мембранны, а введение иона фосфовольфрамата в ППР приводит к появлению электрохромизма.

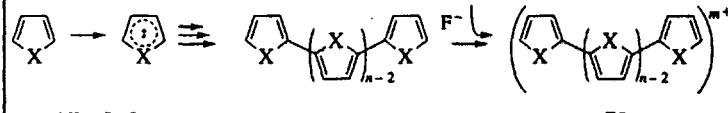
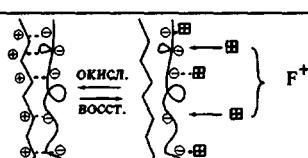
СЕНСОРЫ

При электрополимеризации пиррола или тиофена в присутствии выступающего в роли электролита олигонуклеотида с определенной последовательностью звеньев это вещество эффективно включается в матрицы образующихся проводящих полимерных мембранны. Получаемые мембранные электроды обладают способностью узнавать в растворах электролитов комплементарные олигонуклеотиды в результате изменения остаточного потенциала, обусловленного взаимодействием азотистых оснований за счет образования водородных связей и агрегации. Некоторые ферменты также были включены в проводящие полимерные мембранны, которые использовали в качестве сенсоров подобно сенсорным системам с иммобилизованными ферментами.

МЕМБРАНЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ЗАРЯДОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Анионные полиэлектролиты, такие как поливинилсульфонат калия, полистирол-4-сульфонат натрия и Нафцион были включены в проводящие мембранны описанным выше методом электропо-

Таблица 5. Способы введения функциональных молекул в проводящие полимерные мембранны

Метод	Суть метода
Электрохимическое анодное дипиорование	 X = NH, S, O
Электрохимическое псевдокатодное дипиорование	
Полимеризация на поверхности раздела фаз газ–жидкость	
Блочная полимеризация	

Примечание. М (мономер): пиррол, тиофен, фуран, анилин, индол и их производные.
 S (носитель): ионообменные мембранны, природные и синтетические мембранны, пористые стекла, пористая керамика.
 О (окислитель): кислоты Льюиса, галогены, пероксиды, металлокислоты.
 Растворители: вода, органические растворители, газофазные реакции.
 F^+ , F^- : функциональные молекулы.

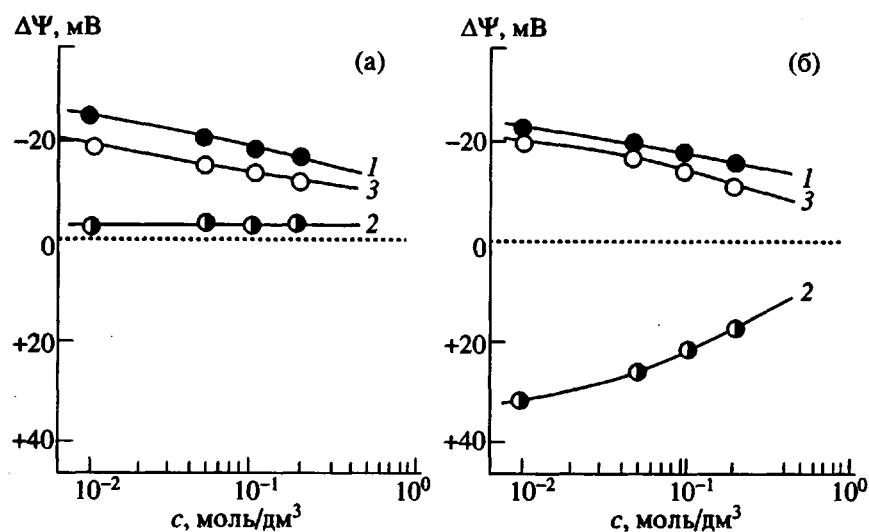
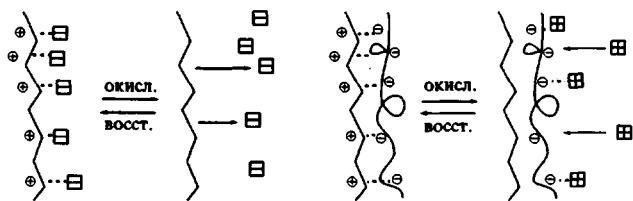


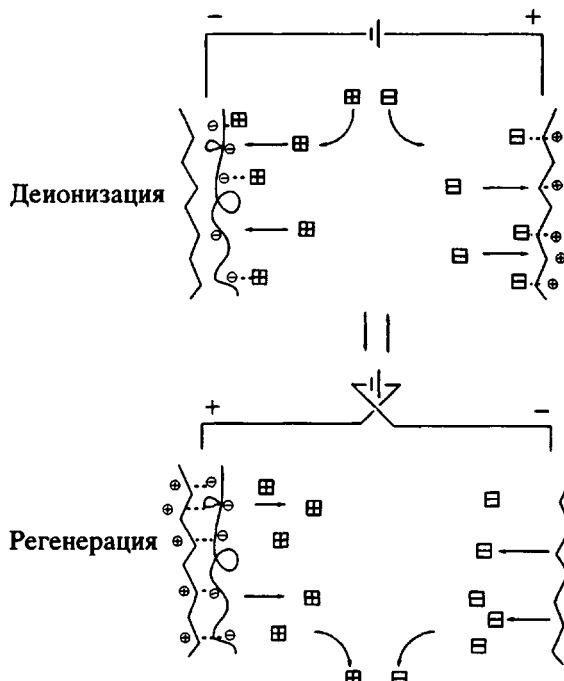
Рис. 3. Зависимость потенциала исходных (1), восстановленных при -1.0 В (2) и окисленных при $+2.0$ В (3) мембран ППР/ППХ (а) и ППР/ППС (б) от концентрации KCl в измерительной ячейке.

лимеризации. Полученные продукты обладали такими привлекательными свойствами, как высокая проводимость, высокий предел прочности на разрыв, высокая эффективность допирования, гомогенность и плотность поверхности проводящей мембранны. Они проявили способность к псевдокатодному допированию и образованию полиэлектролитных комплексов и вели себя как мембранны с контролируемым зарядом. Их поведение в процессах электрохимического окисления–восстановления можно представить следующим образом:



На рис. 3 показано изменение мембранных потенциалов двух образцов ППР с введенными анионами Cl^- (ППХ) и поливинилсульфоната (ППС). При электрохимическом восстановлении первый показывал свойства нейтральной мембранны ($\Delta\Psi = 0$), величина $\Delta\Psi$ второго менялась с отрицательной на положительную, что отвечало инверсии полярности фиксированного заряда, а сам проводящий полимер с включенным электрохимически восстановленным полианионом проявлял свойства катионообменной мембранны. Такое электрохимическое регулирование мы называли контролем заряда. Электрохимическим восстановлением можно осуществлять псевдокатодное допирование не только анионных, но и катионных функциональных молекул, и, как будет показано ниже, получать мембранны с контролируемым подвижным зарядом.

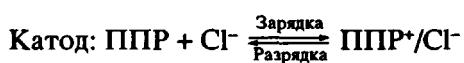
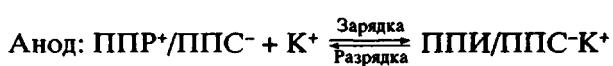
Комбинированием катионообменного (полипиррол-полианион, ППА) и анионообменного (полипиррол-малый анион, ПНА) электродов были сконструированы электрохимические деионизующие системы. Электрохимически восстановленный ППА связывает катион электролита, а электрохимически окисленный ПНА выделяет его. С другой стороны, электрохимически окисленный ПНА связывает анион электролита, а электрохимически восстановленный ПНА выделяет допиравший анион:



Комбинация этих двух электродов на основе проводящих полимеров приводит к созданию нового процесса электрохимической деионизации.

Результаты электрохимической деионизации и регенерации водного раствора KCl, обработанного ППС и частично восстановленным ППХ в процессе электролиза при силе тока 0.3 мА, представлены на рис. 4. Если электрод из ППХ является анодом – концентрация ионов K⁺ и Cl⁻ в электролите снижается, если катодом – возрастает до исходного уровня. Эффективность 40-минутной электрохимической деионизации составляет 100%, причем регенерация ППХ-электродов легко осуществляется изменением полярности приложенного к электролиту напряжения. Таким образом, электрохимическая деионизация и электрохимическая регенерация электродов осуществляются за счет совместного использования катионообменного ППА и анионообменного ПНА, что имеет большое значение для процессов деионизации, поскольку не требует введения ионных добавок при регенерации.

Электрохимически восстановленный ППА был использован нами в качестве анода полимерной батареи, в которой его окислительно-восстановительный потенциал (-370 мВ) оказался ниже потенциала ППХ (+165 мВ) относительно электрода сравнения. Перезаряживающаяся полимерная батарея была сконструирована из восстановленного ППС (анод) и окисленного ППХ (катод). Для снятия заряда с катода предварительно было проведено его гальваностатическое электрохимическое восстановление. В водном растворе KCl процесс допирования–раздопирования системы, соответствующий процессу зарядки–разрядки батареи, может быть описан следующими схемами:



Зарядно-разрядные свойства такой батареи приведены на рис. 5, из которого видно, что в гальваностатических условиях ($I = 2.0$ мА) разность потенциалов между ППХ и ППС электродами в воде, содержащей 0.3 моль/л KCl, постепенно увеличивается и достигает значения 1.7 В. Такую батарею легко разрядить и определить ее истинную емкость. При разрядке батареи с помощью нагрузочного сопротивления в 1 кОм в первый момент времени сила тока и напряжение составляют 1.4 мА и 1.3 В, а через 80 мин эти параметры снижаются до 0.3 мА и 300 мВ соответственно. ППА-анод может быть легко объединен с другими электродами на основе полимеров с проводимостью p -типа, например политиофеном, имеющим более высокий окислительно-восстановительный потенциал чем ППХ, что может привести к созданию более эффективных источников тока.

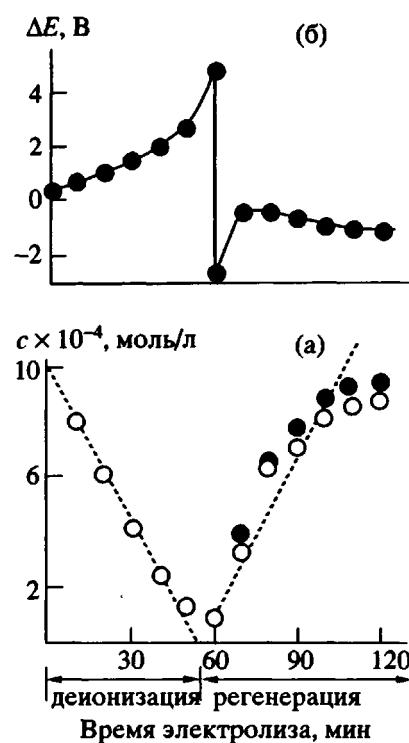


Рис. 4. Зависимости концентрации ионов K⁺ (темные точки) и Cl⁻ (светлые) (а) и разности потенциалов ΔE (б) от продолжительности электролиза на ППС и ППХ электродах. Сила тока 0.3 мА.

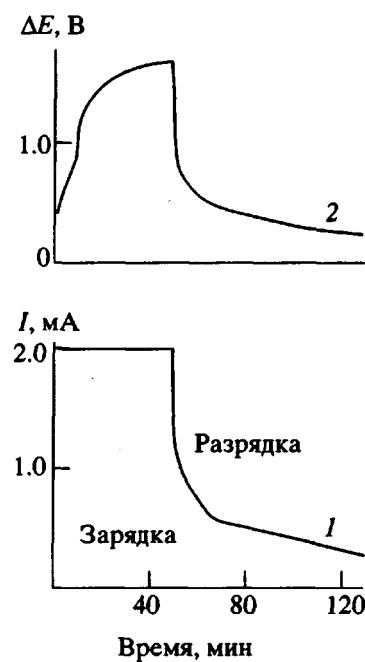
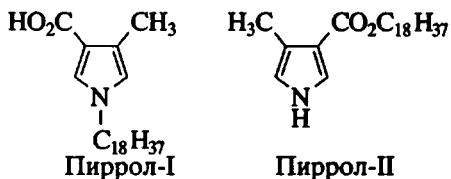


Рис. 5. Зависимости силы тока (1) и напряжения (2) в цикле зарядка–разрядка от времени для батареи на основе ППС⁻–KCl–H₂O/ППХ⁺. Пояснения в тексте.

ПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ЛЭНГМЮРА-БЛОРДЖЕ

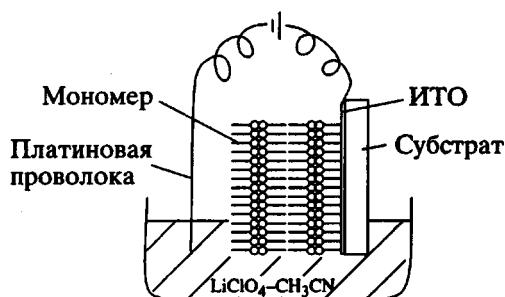
Примером транспортирующих электроны мембран являются высокоанизотропные проводящие мембранны [23 - 25].

Амфи菲尔ные производные пиррола, такие как пиррол-I и пиррол-II



в смесях с *n*-октадеканом при давлении коллапса до 50 мН/м на поверхности нейтральных субфаз образуют стабильные ЛБ-монослой различного строения. Более 600 таких слоев могут быть нанесены на гидрофобные субстраты, такие как силицированные стекла или полиэфирные пленки, обработанные ИТО, (пленки Y-типа).

В ацетонитриле, содержащем добавки LiClO₄, образуются ЛБ-мультислои смеси мономера с *n*-октадеканом состава 2 : 1, включающие до 200 монослоев. Электрополимеризацию таких слоев в электролите на модифицированной подложке проводили в устройстве, схематически изображенном ниже.



При этом были установлены следующие закономерности:

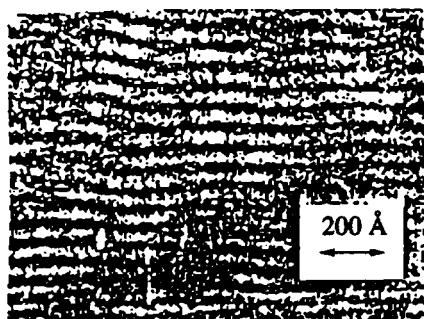
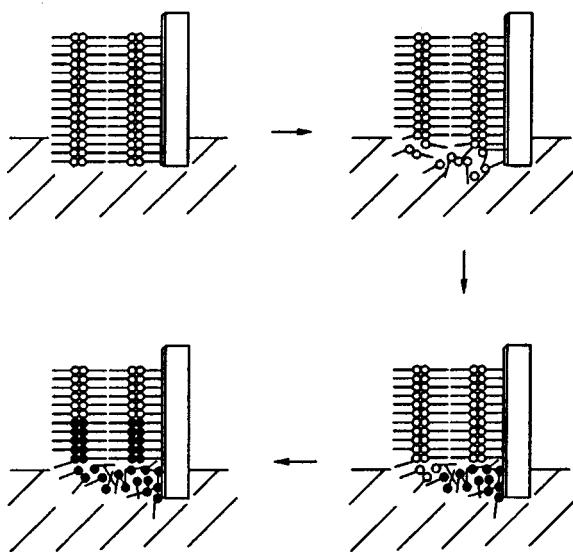


Рис. 6. ТСМ-фотография участка поверхности электрополимеризованных мультислоев смеси пиррола-II с *n*-октадеканом.

ЛБ-слои мономера ниже поверхности жидкости не полимеризуются, а растворяются в электролите. После образования аморфного проводящего полимера на нижней игле полимеризация начиналась вблизи поверхности жидкости и затем распространялась вверх. За ходом полимеризации следили по появлению красно-коричневой окраски мультислоев, которая, как было показано спектроскопически, появляется только у полимерных продуктов пиррола-II. Электрополимеризацию указанных слоев проводили также в системах ацетонитрил-LiBF₄ и уксусная кислота-LiBF₄. Процесс полимеризации в этих условиях носит топохимический характер: он начинается в точке контакта производного пиррола с жидкостью и распространяется фронтом по всей электрополимеризуемой области, что схематически можно представить следующим образом:



Методами рентгеновской дифракции и туннельной сканирующей микроскопии (ТСМ) было показано, что полимер имеет четкую мультислоевую структуру. Из приведенного на рис. 6 ТСМ-изображения поверхности продукта полимеризации монослоев смеси пиррола-II с *n*-октадеканом видны темные области, отвечающие основным цепям ППР и светлые полосы, соответствующие алкильным группам. Четкие изображения слоевых структур указывают на то, что используемый метод позволяет регулировать структуру проводящих полимерных материалов как на макро-, так и на микроуровне. Толщина двойного слоя, измеренная методом ТСМ, составляет 55 - 62 Å, что удовлетворительно совпадает с рентгенографическими данными. Как следует из слоевой структуры, электрополимеризованные ЛБ-мультислои обладают высокой анизотропией *dc*-проводимости: величины удельной проводимости, измеренной для пленки, полученной из 200 мультислоев, в продольном (четырехэлектродный метод) и поперечном (двухэлектродный метод) направлениях (σ_{\parallel} и σ_{\perp}) отличают-

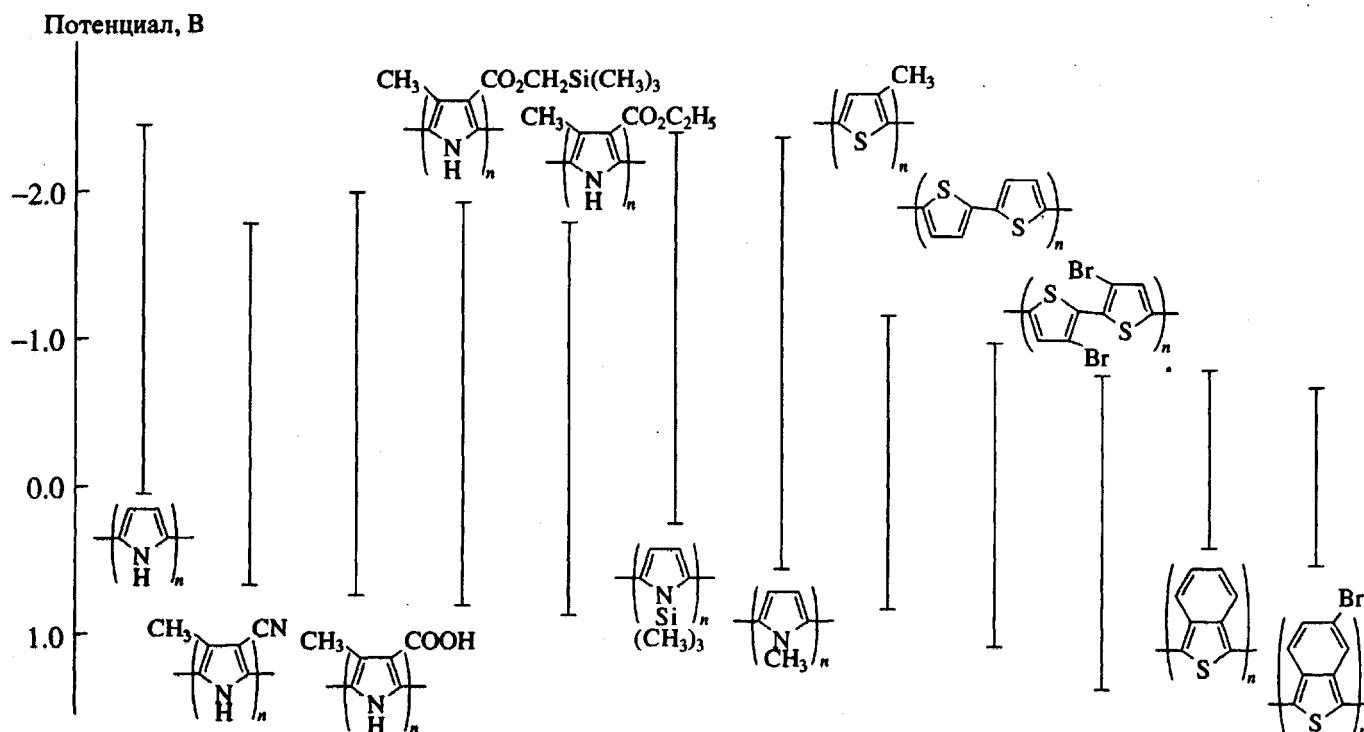


Рис. 7. Отнесение полос в структуре гомополимеров пиррола и тиофена.

ся на 10 порядков и составляют 10^{-1} и 10^{-11} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ соответственно.

КОНЬЮГИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СУПЕРРЕШЕТКИ

Под искусственными суперрешетками понимают предельно функциональные материалы [13]. Такими многообещающими органическими материалами являются конъюгированные полимеры, привлекающие огромное внимание как возможные органические полупроводники [26 - 28]. Для создания конъюгированных полимерных суперрешеток был разработан новый программируемый метод электрополимеризации, позволивший нам получить структуры микроскопической толщины типа мультигетерослоев и склоненных (наклонных) слоев в конъюгированных полимерных ультратонких пленках. Глубина профиля гетерослоев, его толщина и состав полимера регулируются прилагаемым на электроды напряжением и приводят к получению структур нанометровых размеров. Для поиска потенциальных суперрешеток среди пленок с чередующимися слоями, из серии гомо- и сополимеров пиррола и тиофена оптическими и электрохимическими методами были отобраны тонкие пленки, имеющие структуру полос, приведенную на рис. 7. С помощью разработанного метода были синтезированы суперрешетки на основе органических конъюгированных сополимеров (рис. 8), специфические свойства которых, определяющиеся их структурой (например, квантовый эффект), были

изучены методом фотолюминесценции (ФЛ). При уменьшении количества тиофена в сополимерах спектры ФЛ пленок сдвигаются в область более высоких энергий, что свидетельствует об изменении структуры полос (рис. 9). Спектры ФЛ слоевых пленок, относящиеся к суперрешеточной структуре типа II, также сдвигаются в область более высоких энергий при уменьшении периодичности слоевой структуры (рис. 10), что можно интерпретировать как квантовый эффект. Наблюдаемый сдвиг может быть объяснен в соответствии с моделью Кронига-Пенни, используя значение эффективной массы суперрешетки, равное 0.6 массы электрона ($0.6m_e$).



Рис. 8. ТСМ-фотография участка поверхности пленки сополимера II.

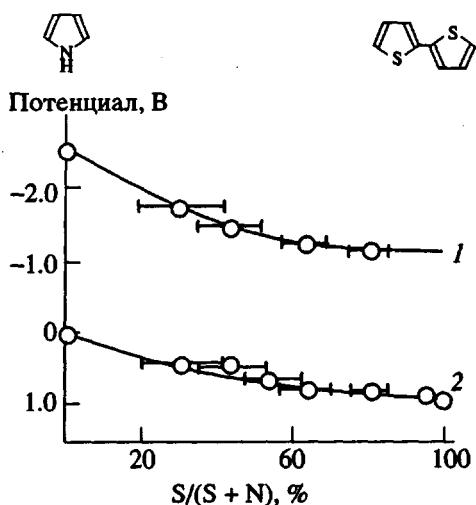


Рис. 9. Зависимость положения полос сополимеров I (1) и II (2) от их состава.

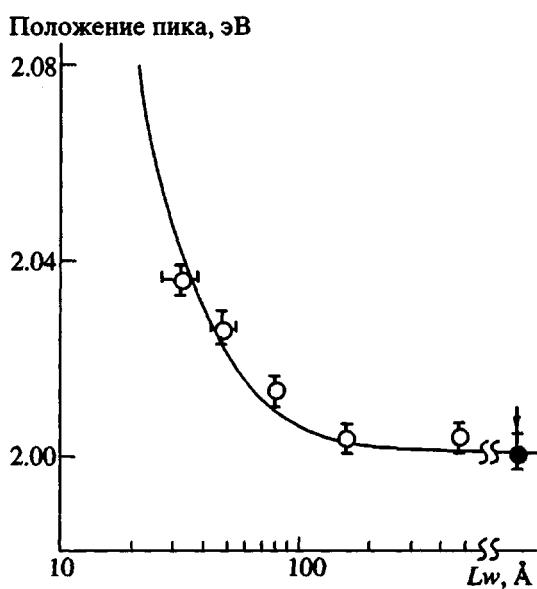


Рис. 10. Сдвиг положения максимума спектра фотолюминесценции пленки сополимера II от толщины слоя (L_w). Тёмная точка — сополимер с содержанием тиофена 87%, полученный сополимеризацией в массе.

Таким образом, рассмотрев новые направления этой области, касающиеся переноса субстратов различного типа (от молекул и ионов до электронов и фотонов), можно заключить, что включение функциональных молекул в мембранны приводит к получению систем с активным и селективным транспортом, проводящих мембранных систем для передачи информации и конъюгированных ультратонких слоевых мембран, проявляющих свойства таких квантовых материалов, как суперрешетки. Являясь уникальными материалами с точки зрения поверхностных

свойств, мембранны непременно будут использованы в качестве материалов для превращения энергии и передачи информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimidzu T., Saito S., Nakagawa T. Novel Functional Membrane. Tokio: Kodansha Scientific, 1984.
2. Choy E.M., Evans D.F., Cussker E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 7085.
3. Shimidzu T., Yoshikawa M., Hasegawa M., Chiba H. // Kounshi Ronbunshi. 1977. V. 34. P. 753.
4. Shimidzu T., Yoshikawa M., Hasegawa M., Kawakatsu K. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 170.
5. Shimidzu T., Yoshikawa M., Ohtani B. // Macromolecules. 1981. V. 14. P. 506.
6. Shimidzu T., Okushita H. // J. Membrane Sci. 1986. V. 27. P. 349.
7. Shimidzu T., Yoshikawa M. // J. Membrane Sci. 1983. V. 13. P. 1.
8. Grimaldi J.J., Lehn J.-M. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 102. P. 1333.
9. Yoshikawa M., Ogata N., Shimidzu T. // J. Membrane Sci. 1986. V. 26. P. 107.
10. Shimidzu T. // Reactive Polymers. 1987. V. 6. P. 221.
11. Iyoda T., Ohtani A., Shimidzu T., Honda K. // Synth. Metals. 1987. V. 18. P. 725.
12. Shimidzu T., Iyoda T., Ohtani A., Ando M., Honda K. // Molecular Electronic Devices. 1988. P. 1988.
13. Shimidzu T. // Reactive Polymers. 1989. V. 11. P. 177.
14. Shimidzu T., Ohtani A., Aiba M., Honda K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1988. V. 84. P. 3949.
15. Shimidzu T., Ohtani A., Iyoda T., Honda K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986. P. 1414.
16. Iyoda T., Ohtani A., Shimidzu T., Honda K. // Chem. Lett. 1986. P. 687.
17. Iyoda T., Ohtani A., Shimidzu T., Honda K. // Synth. Metals. 1986. V. 18. P. 747.
18. Shimidzu T., Ohtani A., Iyoda T., Honda K. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 224. P. 123.
19. Shimidzu T., Ohtani A., Honda K. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 251. P. 323.
20. Shimidzu T., Ohtani A., Honda K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. P. 2885.
21. Ohtani A., Shimidzu T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1989. V. 62. P. 234.
22. Shimidzu T., Ohtani A., Iyoda T., Honda K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. P. 327.
23. Iyoda T., Ando M., Kaneko T., Ohtani A., Shimidzu T., Honda K. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 5633.
24. Iyoda T., Ando M., Kaneko T., Ohtani A., Shimidzu T., Honda K. // Langmuir. 1987. V. 3. P. 1169.
25. Shimidzu T., Iyoda T., Ando M., Ohtani A., Kaneko T., Honda K. // Thin Solid Films. 1988. V. 160. P. 67.
26. Shimidzu T. // Molec. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 190. P. 75.
27. Iyoda T., Toyoda H., Fujistika M., Nakahara R., Tsuchiya H., Honda K., Shimidzu T. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5215.
28. Iyoda T., Toyoda H., Fujistika M., Nakahara R., Honda K., Shimidzu T., Hanano Y., Soeda F., Ishitani A., Tsuchiya H. // Thin Solid Films. 1991. V. 202. P. 258.

Development of Membrane by Extension of Transporting Materials from Molecule and Ions to Electron and Photon (Review)

T. Shimidzu

*Division of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University,
Kyoto 606-01 Japan*

Abstract – New trends in membrane science and technology dealing with transport of various substrates (ranging from molecules and ions to electrons and photons) are discussed. Incorporation of functional groups within the membranes is shown to lead to systems demonstrating active and selective transport, conducting membranes for data transfer, and conjugated ultrathin layer membranes performing as quantum materials (e.g., superlattices). The discussed membranes possess unique surface properties and are very promising as materials for energy conversion and data transfer.