3 赵玉芬, 李艳梅, 尹应武, 等. 磷酰基与氨基酸侧链的相互作用. 中国科学, B 辑, 1993, 23(6): 561~ 566
4 王 倩, 赵玉芬, 安逢龙, 等. 通过 O, O-亚苯基磷酰氯与 α-氨基酸三甲基硅基衍生物的反应观察五配位磷. 中国科学, B 辑, 1995, 25(7): 683~ 688
5 Zhao Y F, Ju Y, Li Y M, et al. Self_activition of N_phosphoamino acids and N_phosphodipeptides in oligopeptide formation. J Peptide Protein Res, 1995, 10: 1~ 5
6 Zhao Y F, Cao P S. Phosphoryl amino acids: common origin for nucleic acids and proteins. J Biological Physics, 1994, 20: 283~ 287

(1997-05-16 收稿, 1997-11-03 收修改稿)

全固态电致变色灵巧窗的研究

苏连永 陆祖宏 韦 钰
(东南大学国家教育委员会分子与生物分子电子学开放实验室, 南京 210018)

摘要 利用高室温电导率的聚氯乙烯凝胶电解质制备了一种三氧化钨和普鲁士兰互补型全固态电致变色灵巧窗, 该电致变色窗呈现了良好的电变色和记忆性能.

关键词 凝胶电解质 灵巧窗 电变色 三氧化钨 普鲁士兰

电致变色材料可通过外界电场的变化而连续可逆地调节其光学性质. 这种材料可制成调光窗户——灵巧窗, 动态地调节太阳能的输入或输出. 因其可实现光密度连续可逆的变化, 而且低功耗, 故作为节能玻璃窗可广泛地应用于建筑、汽车、飞机、宇宙飞船等领域. 为此世界各国投入大量的人力和物力, 争先研制电致变色灵巧窗[1~4]. 以往电致变色窗通常为液体电解质, 它具有腐蚀性, 给使用带来诸多不便. 后来选择锂盐和长链聚合物基体构成的一类常规锂离子传导聚合物固体电解质, 但其室温离子电导率非常低(10^{-9}~ 10^{-5} S/cm), 显然这不利于实用化[5]. 从实用的角度看, 若使全固态灵巧窗室温下有效地工作, 则固体电解质的室温离子电导率至少为 10^{-4} S/cm. 为了提高聚合物电解质的室温离子电导率, 近几年来发展了新一类非常规锂离子传导聚合物电解质——凝胶电解质, 其室温电导率可高达 1 mS/cm[6]. 本文首次以具有高的室温离子电导率(2×10^{-3} S/cm)的聚氯乙烯(PVC)凝胶电解质组装三氧化钨和普鲁士兰互补型固态灵巧窗, 并对灵巧窗的性能进行了一些研究.

1 实验

(1) 三氧化钨薄膜的制备[7]. 阳极为铂片, 阴极为石英导电玻璃. 在室温下于 0.5 mol/L钨酸钠溶液(pH= 2)中恒电流电解(电流密度为 200 μA/cm^2)以制备三氧化钨薄膜. 经电解制备的三氧化钨薄膜先在红外灯下干燥, 然后在 350 ℃空气氛中恒温 1 h. X 射线衍射分析表明三氧化钨薄膜为无定型晶体.

(2) 普鲁士兰薄膜的制备. 在室温下以等摩尔浓度(10 mmol/L)的三氯化铁和亚铁氰化钾阴极恒电流电解来制备普鲁士兰膜.

(3) 按 15% 聚氯乙烯: 40% 碳酸乙烯脂(PC): 40% 碳酸丙烯脂: 5% 高氯酸锂的重量比分别进行称量. 先分别将高氯酸锂和 PVC 溶于 PC/EC 和四氢呋喃(THF)中, 然后将两者混合

至清澈透明的溶液为止,最后将溶液浇注在模片上. 待THF在室温下挥发后就可得到独立式的凝胶电解质薄膜.

(4) 凝胶电解质电导率的测定是将一定厚度的电解质薄膜夹在2个不锈钢电极之间,用PARC Model 378电化学测量系统,测量不同温度下的交流阻抗,从而得到相应的电导率. 阻抗测量的频率范围为0.1~ 5×10^4 Hz. 电致变色窗着色态和消色态的透射光谱用紫外可见分光光度计测量.

2 结果与讨论

全固态电致变色灵巧窗的结构如图1所示,由图可见全固态灵巧窗由5层组成,其各层顺序分别为透明导电层、电致变色层、离子导电层、离子储存层和另一透明导电层. 其中电致变色层为灵巧窗的核心,离子导电层提供离子在电致变色层和离子储存层之间的传输,没有电子传导,透明导电层给离子储存层和电致变色层提供电子,离子储存层作为离子的储存源. 本文以电沉积三氧化钨作电致变色层,普鲁士兰为离子储存层,聚氯乙烯凝胶电解质为离子导电层.

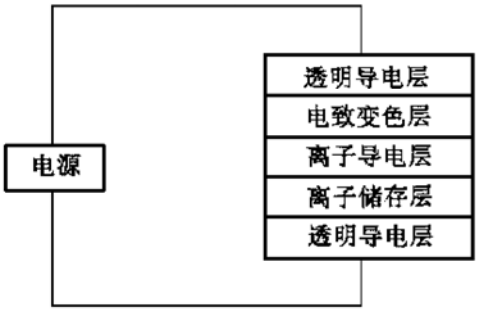


图1 电变色灵巧窗示意图

聚氯乙烯凝胶电解质的电导率与温度之间的关系如图2所示,由图可见离子电导率与1/T之间成指数关系,根据公式

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT),$$

其中k为Boltzmann常数,T为温度,可求得高分子凝胶电解质的活化能E_a= 15.3 kJ/mol. 在室温下聚氯乙烯凝胶电解质的电导率为2.3×10^{-3}S/cm. 造成如此高的电导率的原因是:液体增塑剂PC和EC都是高介电常数、高沸点、低蒸气压和低粘度的有机分子. 它们的加入使得聚氯乙烯的玻璃化温度明显地降低. 溶于混合增塑剂中的锂盐固定在有机聚合物的网络中,这样一来,混合增塑剂降低了离子环境的粘度,使聚合物链对离子运动的影响大大减小,结果导致了离子电导率的大大提高. X射线衍射分析表明凝胶电解质是无定形的. 由于无定形态不存在长程有序,所以离子在聚氯乙烯中的扩散路径短,离子传导快. PVC凝胶电解质老化3 d后,其电导率保持不变,这说明凝胶电解质稳定性良好.

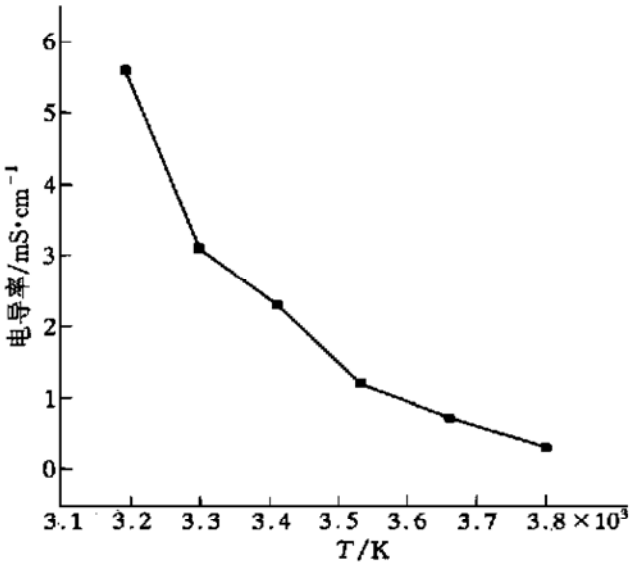


图2 PVC凝胶电解质的电导与温度之间的关系图

将薄膜光密度变化定义为$\Delta A = \log(1/T) - \log(1/T_0)$,其中$T_0$为注入离子前薄膜的透射率,$T$为在注入一定量离子时薄膜的透射率. 着色效率是指单位面积薄膜注入电量Q所引起的薄膜光学密度的变化率ΔA,即离子注入薄膜

后光密度变化量 ΔA 与注入的离子电荷量 Q 之比. 由于 T 和 T_0 都是波长的函数, 因此灵巧窗的着色效率与波长有关. 图 3 为电致变色灵巧窗的光密度变化量与注入电量之间的关系图, 由图可见光密度变化量与注入电量之间成线性关系. 则从直线的斜率可求得对应于 450 和 650 nm 处的着色效率分别为 61 和 91 cm^2/C, 其着色效率明显高于聚环氧乙烷固体电解质型灵巧窗的效率(450 和 650 nm 处的着色效率分别为 42 和 70 cm^2/C)[8].

图 4 为电致变色灵巧窗的光密度变化量与时间的关系图, 由图可见当电位上限为 1 V, 下限为– 0.5 V 的方波电位施加到灵巧窗, 光密度变化量呈现出可逆的变化. 灵巧窗的着色和消色时间分别为 60 和 30 s. 当电致变色窗着色后, 变色窗的透射光谱仅变化 1%/d. 同时, 经千余次循环后, 变色窗的透射率仅变化 2%.

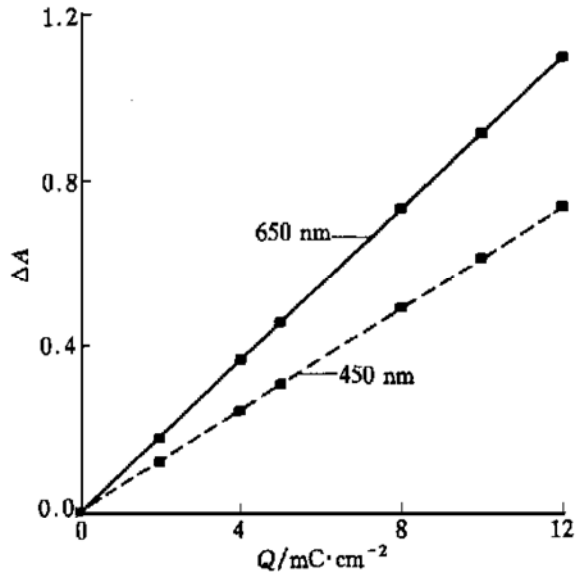


图 3 电致变色窗光密度变化量 ΔA 与电量之间的关系图

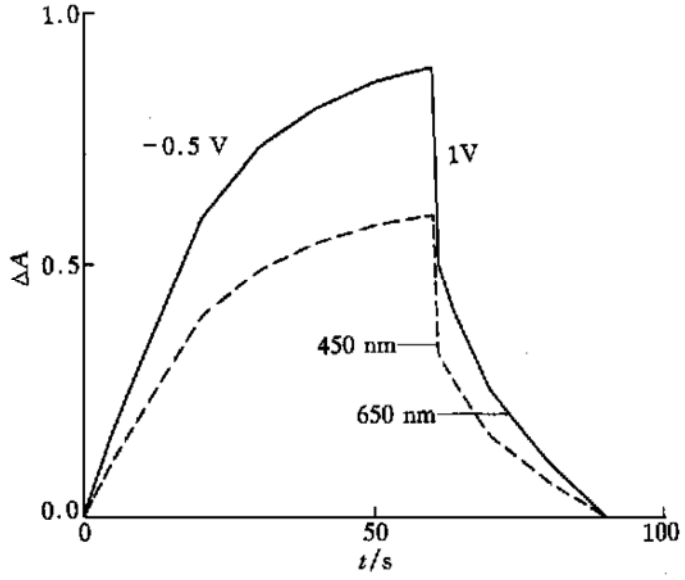


图 4 电致变色窗光密度变化量 ΔA 与时间的关系图

3 讨论

利用聚氯乙烯凝胶电解质制备了一种新的全固态电致变色窗, 该电致变色窗呈现了良好的电变色和记忆性能. 聚氯乙烯是一种易于得到且便宜的材料. 以聚氯乙烯为基凝胶电解质的制备方法简单, 室温离子电导率高, 可以预期聚氯乙烯凝胶电解质在电变色灵巧窗方面会得到广泛的应用.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 69371032)资助项目.

参 考 文 献

1 吴广明, 吴永刚, 倪星元, 等. 全固态电致色灵巧窗材料. 材料导报, 1997, (1): 40

2 Greenberg C B. Optically switchable thin films: a review. Thin Solid Films, 1994, 251: 81

3 Su L Y, Fang J H, Liang B J, et al. All solid_state electrochromic display device of prussian blue and tungsten trioxide particulate film. Lpn J Appl Phys, 1997, 36(6A): L684

4 Jeong J I, Hong J H, Moon J H, et al. X_ray photoemission studies of W 4f core levels of electrochromic H_xWO_3 films. J Appl Phys, 1996, 79(12): 9343

5 Abrahem K M, Alamgir M. Room temperature polymer electrolytes and betteries based on them. Solid State Ionics, 1994, 70/71: 20
6 Croce F, Panero S, Passerini S, et al. The role of conductive polymers in advanced electrochemical technology. Electrochim Acta, 1994, 39(2): 255
7 Yao J N, Chen P, Fujishima A. Electrochromic behavior of electrodeposited tungsten oxide thin films. J Electroanal Chem, 1996, 406: 223
8 Armand M B, Duclot M. US Patent, 4748, 1978

(1997-06-17收稿, 1997-11-11收修改稿)

乳腺表达人凝血因子Ⅸ的转基因小鼠的研究

黄 英 张克忠④ 黄文英 卢大儒④ 黄 缨 马湛卢
任兆瑞 邱信芳④ 薛京伦④ 曾溢滔 黄淑帧*
(上海市儿童医院上海医学遗传研究所, 上海 200040; ④复旦大学遗传学研究所, 上海 200433. * 联系人)

摘要 通过正压手动显微操作技术, 将能在离体细胞和活体细胞表达的人凝血因子Ⅸ的表达载体pMCⅨDNA导入586枚昆明白种小鼠受精卵, 随后将显微注射后存活的499枚受精卵移植于假孕受体母鼠, 获得216只F_0代仔鼠. PCR和Southern印迹杂交分析证实有6只仔鼠(2♀, 4♂)的基因组中有外源基因阳性整合, 整合率为3%(6/216); ELISA测定2只F_0代转基因雌鼠的乳汁中人凝血因子Ⅸ蛋白(hFⅨ)的含量均已达100 ng/mL以上, 一期法测定其凝血活性分别为44.67%和79.43%.

关键词 人凝血因子Ⅸ 转基因小鼠 乳腺 表达

通过转基因动物技术, 建立哺乳动物乳腺生物反应器来生产贵重的药物蛋白是近年生物工程领域发展的重要方向之一. 而小鼠因其繁殖周期短, 饲养管理方便, 故常被作为动物乳腺生物反应器的经济而有效的实验动物模型. 人凝血因子Ⅸ(hFⅨ)是一种血浆凝血因子, 它的缺乏会导致一种性连锁遗传的出血性疾病——血友病B[1]. 目前, 该病的治疗主要依靠从血制品中提取的hFⅨ作替代疗法, 若能通过动物乳腺生物反应器批量生产具有生物活性的hFⅨ则对血友病B的治疗具有重大意义. 本研究通过显微注射, 将重组hFⅨ基因导入小鼠受精卵, 获得小鼠乳汁中含有hFⅨ蛋白的转基因小鼠, 从而为动物乳腺生物反应器的研究提供了科学依据.

1 材料与方法

(1)实验动物. 昆明白种纯系小鼠, 来自上海医学遗传研究所动物房(清洁级, 医动字第02_56号).

(2)表达载体构建. 表达载体pMCⅨ按文献[2]方法构建(图1), 并已证明该表达载体在离体细胞和活体细胞中可表达[2].

(3)转基因小鼠制备. 参照Reilly等人[3]方法作修改进行. 采用正压手动显微操作技术向每一小鼠受精卵的雄原核中注射2 pL终浓度为4.0 ng/μL的pMCⅨDNA, 然后移植于同期发情的假孕母鼠输卵管中, 得到的仔鼠称转基因小鼠F_0代.