

DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜を用いた超高速電気化学発光の交流 Duty 比制御による素子寿命向上

(千葉大工¹、千葉大院工²) ○木村 優菜¹・小澤 竜輝²・中村 一希²・小林 範久²
 Improvement of lifetime of ultrafast-responsive electrochemiluminescence from
 DNA/Ru(bpy)₃²⁺ hybrid film by controlling duty ratio of driving voltage
 (¹Fac. Eng., Chiba Univ., ²Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.) ○Yuna Kimura¹, Ryuki Ozawa²,
 Kazuki Nakamura², Norihisa Kobayashi²

Electrochemiluminescence (ECL) is a light emitting phenomenon induced by electrochemical redox reaction. On the other hand, DNA is a biopolymer that has a unique double helix structure and can interact with various functional molecules. We have fabricated ECL devices with hybrid film in which Ru(bpy)₃²⁺, an ECL material, is interacted with DNA, and have reported a significant improvement in response time by applying an AC voltage. In this study, we aimed to improve the device lifetime of ultrafast ECL by controlling the duty ratio of driving voltage in the hybrid film-based ECL device.

Keywords : Electrochemiluminescence; DNA; Ruthenium(II) complex; Duty ratio; AC-Driven

電気化学発光 (ECL) は電気化学的酸化還元によって誘起された発光現象である。我々は、橙色 ECL を示す Ru(bpy)₃²⁺ と生体高分子である DNA の複合膜がメソスコピックな凝集構造を生じ、この膜を用いた ECL 素子が 50 μs 以下の高速応答を示すことを明らかにしてきた¹⁾。本研究では、この DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合膜を用いた超高速応答 ECL 素子において印加交流電圧の Duty 比の制御を行うことで、素子寿命向上を目指した。

透明電極上に製膜した DNA 膜に対し、電気泳動法によって Ru(bpy)₃²⁺ を導入した。得られた 2 枚の DNA/Ru(bpy)₃²⁺ 複合膜修飾電極間 (電極間距離: 300 μm) に、電解液として過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムの炭酸プロピレン溶液を挟み込み、2 極型 ECL 素子を作製した。この素子に ±4.0 V・10 kHz の矩形波交流電圧を種々の Duty 比 (還元電圧印加時間: 酸化電圧印加時間) として印加し、ECL 特性を評価した。Fig. 1 に異なる Duty 比における波長 630 nm の ECL 強度の時間変化を示す。Duty 比が 50%:50% の際の ECL 素子寿命 (ECL 強度が最大強度の 1/10 まで減衰する時間) はおよそ 35 分であったのに対し、Duty 比を 20%:80% とした際の ECL 素子寿命は 7 時間以上と、大幅に向上した。これまでの報告で、Ru(bpy)₃²⁺ の還元体は酸化体と比較して反応性が劣り、その生成過程で徐々に電極近傍に溜まり、やがて還元体が過多となることで発光特性が低下してしまうことが示唆されている。このことから、Duty 比を制御し還元電圧印加時間の短縮により還元体の生成量を抑制した結果、ECL が大幅に長寿命化したと考えられる。

1) S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura, N. Kobayashi, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8525.

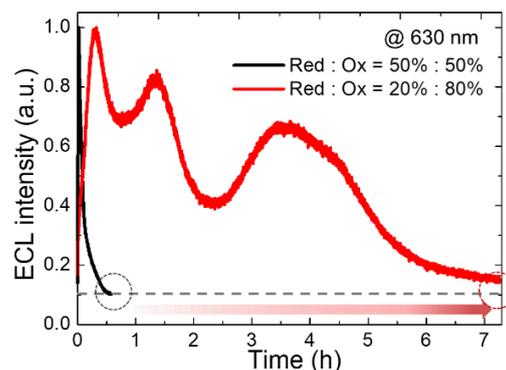


Fig. 1 Time-dependent ECL intensity (630 nm) DNA/Ru(bpy)₃²⁺ hybrid device. (Rectangular wave ±4.0 V, 10 kHz AC, Duty ratios:50%:50%, 20%:80%)