

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完

2024年 5月 31日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 山形大学大学院理工学研究科

氏 名 菅原 陽人 

【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

(1) 研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

機能性野菜の栽培を指向した施設園芸用量子ドットフィルムの開発

(2) 本研究の期間

(西暦) 2023年 4月 ～ 2024年 3月

(3) 本研究の成果と今後の課題

本研究では、機能性野菜の栽培を指向し、ペロブスカイト量子ドット (PeQDs) を発光体とした施設園芸用量子ドットフィルムの開発を目的とし、高耐候性を有する PeQDs および量子ドットカラーフィルム (QDEF) の開発を行った。

本研究の申請段階では、達成目標として(1) PeQDs の光学特性 (2) PeQDs の耐候性、および(3) QDEF の耐候性 を定め、計画 (1) PeQDs 作製時に使用する配位子の選定、計画 (2) PeQDs の耐候性試験、計画 (3) QDEF の耐候性試験 を申請していた。本研究の実施にあたり、QDEF 開発のさらなる迅速化及び実用化を鑑み、PeQDs 作製及び QDEF 作製プロセスの見直しを適宜行っている。以下に本研究の成果と今後の課題を記載する。

【本研究の成果】

(1) PeQDs 作製時に使用する配位子の選定

本申請研究では、アルカリ金属や亜鉛を含む、PeQDs 表面と結合力が強い金属系配位子を用いることで、高耐候性を有する PeQDs の作製を目指した。研究開始当初は、金属系配位子を使用して PeQDs を作製しており、高耐熱性・高発光量子収率 (PLQY) の PeQDs の作製に成功していた。しかしながら、金属系配位子を使用した場合では、得られる PeQDs 分散液の濃度の低下、すなわち PeQDs 合成プロセスの収率が低下してしまった。これは、QDEF 製造時のコスト増加の直接的な要因となるだけでなく、大量の PeQDs を必要とする QDEF の開発段階においても足枷となってしまう。

これらを鑑み、PeQDs 表面との結合力に着目したまま、高耐候性・高 PLQY だけでなく PeQDs の収率をも改善した配位子として、PeQDs-配位子間の結合力向上が狙える二座配位子を選定した。二座配位子は、酸塩基平衡による配位子の脱離を抑制可能なだけでなく、キレート効果に由来する高い結合力をもたらす。二座配位子としては、レシチンを利用した(図 1(a))。レシチンは、分子構造中に PeQDs 表面へ配位可能なリン酸基とアンモニウム基を有しているだけでなく、非常に大きな立体障害を持つ 2 本の長鎖アルキル基を有する。これを用いる事により、効果的な表面不動態化と高い分散性安定性を実現可能である。

従来の PeQDs と、レシチンを使用した PeQDs の光学特性を以下に示す(図 1(b),(c)および表 1)。

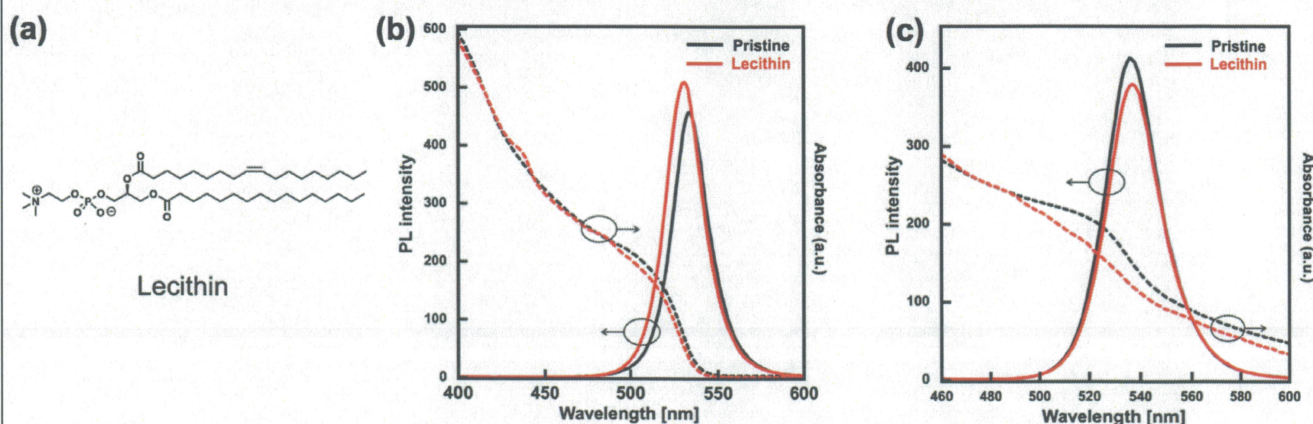


図 1. (a) レシチンの構造式 (b) PeQDs 分散液と (c) QDEF の吸収および蛍光スペクトル

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

表 1. PeQDs 分散液および QDEF の光学特性一覧

	Sample	Wavelength [nm]	FWHM [nm]	PLQY [%]
分散液	Pristine	532	26	96.8
	Lecithine	531	25	89.7
QDEF	Pristine	540	25	100
	Lecithine	538	23	93.5

レシチンの使用により、PeQDs の光学特性には、ほとんど悪影響を与えないことが明らかになった。また、QDEF の作製時における発光波長の変化を抑制できることも明らかにした。PLQY だけに着目すると、レシチンの添加により、わずかに PLQY が低下するが、後述する QDEF の耐候性試験において優れた耐候性を示しており、レシチンの高い優位性が示された。また PLQY は、他の表面改質で容易に光学特性を改善できるため、今後の課題とした。

(2) PeQDs の耐候性試験

研究計画においては、(2) PeQDs 分散液の耐候性を評価した後に QDEF を作製し、その耐候性を評価する予定であった。研究計画の最適化に伴い、本項を研究計画(3) QDEF の耐候性評価と統合し、それらの評価を実施した。

(3) QDEF の耐候性試験

PeQDs は、QDEF に導入することで、分散液状態と比較して大気に直接晒される状態になる。そのため、QDEF に搭載された PeQDs は、大気中の水分等の影響を受けることで分散液状態よりも劣化が促進される。はじめに、85°C/85%RH の極限環境下における QDEF の寿命を測定し、その耐候性を評価した。しかしながら、この極限環境下においては、QDEF は短時間のうちに劣化してしまう結果となった。この原因は、PeQDs のイオン結晶性に起因すると考えられ、新たな耐水性向上アプローチの必要性を示すものである。そこで本研究では、まずは、プロトタイプとしての QDEF の完成度を高めるべく、前述の極限環境よりも温和な条件であり、且つ現実の環境に近い 25°C/50% RH における QDEF の寿命を評価した。加速試験を通して、加速係数を算出し、25°C/50% RH における QDEF の寿命を求めるために以下の条件での測

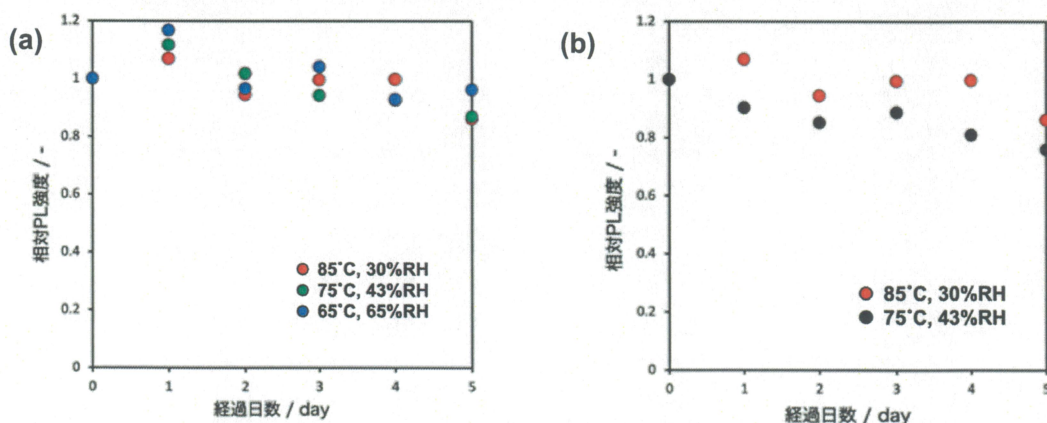


図 2. (a) 高温負荷試験、(b) 高温負荷試験における QDEF の PL 強度の経日変化

定を行った。

・高温負荷試験、高温高湿試験

高温負荷試験においては、環境試験機を用いて、温度及び相対湿度を制御して絶対湿度を一定にし、外部因子を温度のみに絞ることで、光学特性を比較した。具体的には、65°C/65% RH、75°C/43% RH、85°C/30% RH の温度・水蒸気圧(相対湿度)条件下で試験した(図 2(a))。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

高温高湿試験においては、環境試験機を用いて、温度及び相対湿度を制御し、湿度のみに外部因子を絞ることで、光学特性を比較した。具体的には、85°C/30% RH、85°C/85% RH の温度・湿度条件下で試験した(図 2(b))。これらの結果から、実際の QDEF 使用条件に近い 25°C, 50% RH における QDEF の寿命

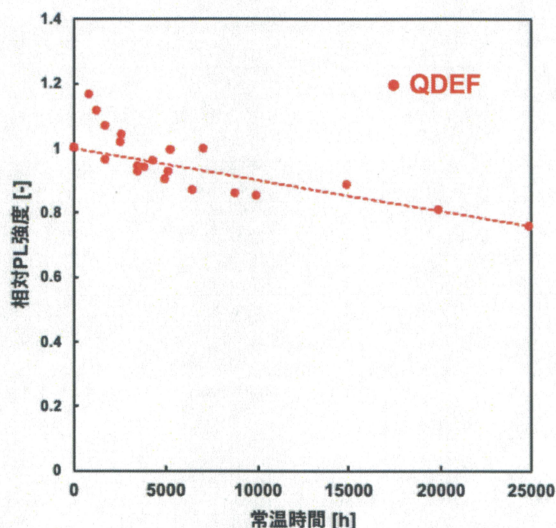


図 3. 常温 (25°C/50% RH) 時間に換算した QDEF の PL 強度の推移

を算出した結果を図 3 に示す。

作製した QDEF は、常温時間 30,000 時間後も試験開始時(0 時間)の約 80%の発光強度を維持することを明らかにした。強照射光強度下や高温・高湿度環境下における使用においては、PeQDs のさらなる改良が必要であるが、この常温時間における 30,000 時間という寿命は、温和な環境で野菜を栽培する水耕栽培などでは十分に使用できる寿命であり、プロトタイプとしての農業用 QDEF の開発に成功したと云える(後述する**追加項目 野菜の栽培実証**を参考)。

・光劣化試験

QDEF に対して 450 nm, 100 mW/cm² の光を照射し、PL 強度の経時変化を測定することにより、光劣化試験を実施した(図 4(a))。これにより得られた結果を図 4(b)に示す。

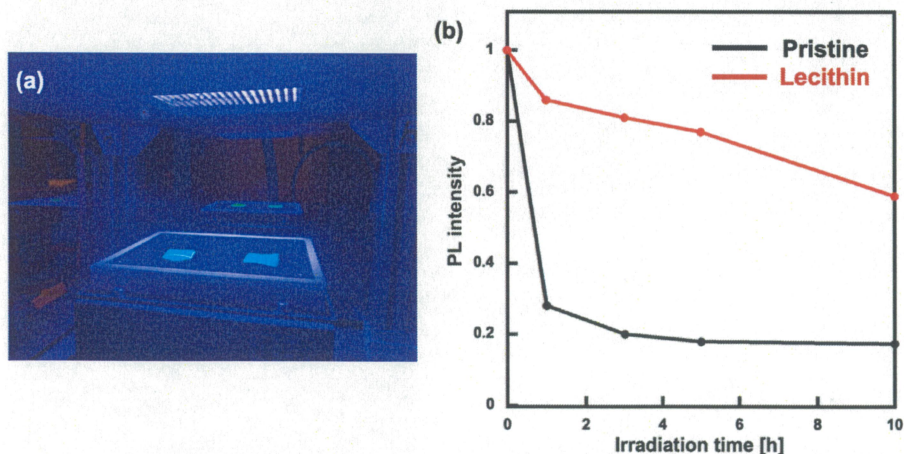


図 4. (a) 光劣化試験の様子 (b) 光照射における QDEF の蛍光強度推移

従来の配位子を使用した PeQDs を含有する QDEF は、わずか 30 分の光照射により、PL 強度が初期値の 20%にまで低下しており、PeQDs および QDEF の光に対する脆弱性が示された。一方、レシチンを使用した PeQDs を含有する QDEF は、10 時間の光照射でも初期値の 70%近くの PL 強度を維持する結果が得られた。これにより、二座配位子が PeQDs の光劣化を抑制可能であることを見出し、高い耐光性を有する QDEF の作製に成功した。

追加項目 野菜の栽培実証

本申請研究の最終目標は、作製した QDEF を用いた機能性野菜の栽培であった。申請段階では機能性野菜の栽培は計画に含まれていないが、本研究の実施にあたって機能性野菜の栽培実証について一部を先行して行った。

機能性野菜の栽培は、野菜の栽培、栄養価測定及びデータ処理に長期間を要するだけでなく、他機関との協力が必要である。一方、成長量評価は、栄養価評価と異なり、可食部重量や葉枚数から評価でき、特別な評価装置等を要さず、簡便に評価可能である。これら事情を鑑み、本申請研究実施期間内で QDEF の効果を実証するべく、QDEF を作製し、サニーレタスの成長量評価を実施した(図 5(a))。

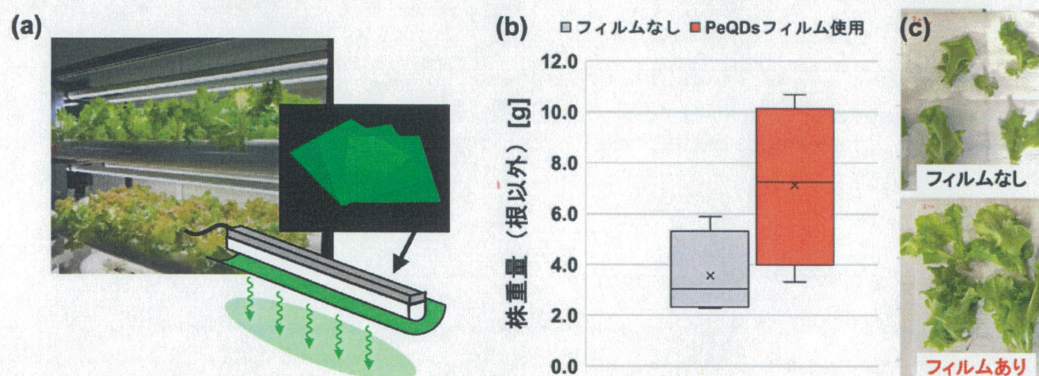


図 5. QDEF を用いた野菜栽培

(a) QDEF 使用の想定図 (b) 可食部の株重量評価 (c) QDEF を用いて栽培された野菜の様子

図 5 (b), (c)より、QDEF を用いずにサニーレタスを栽培した場合は平均 3.57 g であったが、QDEF を用いることで 7.13 g まで増加した。さらに、葉の枚数も 3.5 枚から 6 枚まで増加する結果が得られた。したがって、QDEF を用いることでサニーレタスの可食部が有意に増加することが明らかになった。この結果は、QDEF を用いることで、変換された光が野菜の生育に影響を与えることを示しており、今後は他色 QDEF を用いた機能性野菜の栽培を実証する予定である。

研究助成申請書に記載した、本研究と関連する他研究として、北海道大学による希土類イオンを活用した農業用波長変換フィルムや、UbiQD 社による銅、インジウム、硫黄からなる量子ドットを用いた QDEF があるが、これら研究においても野菜の成長促進は評価がなされている。本申請研究で開発する PeQDs を用いた QDEF における野菜の成長量評価は、本申請研究の今後の展開において、他研究に対する本申請研究の優位性を示すために重要な位置を占めるものである。

【今後の課題】

現在までの研究では、熱や光、水などの外部刺激が比較的弱い室内での植物栽培への QDEF 応用を可能としてきた。

今後、本 QDEF を屋外や路地での植物栽培へ応用するためには、さらなる耐候性の向上が必須である。本研究の実施により見出された今後の課題および方針は以下の点である。

(1) PeQDs の耐水性向上

本研究では、PeQDs と配位子の結合力に着目した研究を展開したが、特に高温・高湿度環境下での仕様に際して、根本的なアプローチが必要になることを明らかとした。PeQDs は弱いイオン結晶性であるため、湿度、すなわち水分の影響を強く受ける。今後は、疎水性高分子や酸化物、無機材料などによる PeQDs の被覆を行い、高耐水性のコアシェル型 PeQDs の開発を進める。

(2) 機能性野菜栽培の実施

本研究では、開発した QDEF が野菜の成長に好影響を与えることを明らかにした。今後は、多色 QDEF を作製し、野菜の品種毎の光応答性を活用することで、栄養価を向上させた機能性野菜の栽培を実施する。これにより、機能性野菜の供給を増やし、機能性野菜を摂取可能な人口を増加させることで、SDGs の「すべての人に健康と福祉を」の目標達成への寄与を目指す。

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

(5) 本研究の成果の公表先

・本研究内容の耐久性および野菜栽培に関しては、それぞれ特許申請を予定しており、現在準備中である。

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。