

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月14日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06322

研究課題名(和文)植物から抽出した天然カロテノイド系色素を用いる有機発光ダイオードの高性能化

研究課題名(英文)Improvement of organic light-emitting diodes using natural carotenoids extracted from plants

研究代表者

大谷 直毅(Ohtani, Naoki)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80359067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ほうれんそうより単離精製したクロロフィルにより赤色LEDを作製し、同時に単離精製したカロテンの抗酸化作用による素子動作寿命の改善を実現し、そのメカニズムを解明した。また、カロテン添加による発光波長のブルーシフトと発光強度の増加についても検討した。青色蛍光色素はアオダモの枝から抽出可能であり、緑色蛍光色素はミニトマトからカラムクロマトグラフィーにより抽出することに成功した。以上の成果は、光三原色の発光が植物色素で実現できることを示す。植物色素を利用する色素増感太陽電池を作製し、ベリー系くだものに含まれるアントシアニン使用時に良好な光電変換効率を実現できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

植物から抽出した天然カロテンおよびアントシアニン系色素などの抗酸化作用による蛍光高分子の発光特性の変調については他の研究機関ではまったく行われておらず、その学術的独自性と創造性は極めて高い。また本研究は、天然色素の抗酸化作用のメカニズムと工業製品の効率化を結びつける学際的な位置付けにあり、新たな学問分野を喚起する可能性がある。さらに、産業応用への波及効果も大きく、豊富な天然資源を利用できれば安価で低環境負荷の工業製品を量産できるので、資源に乏しい我が国にとってそのメリットはとて大きい。

研究成果の概要(英文)：We made red LED using chlorophyll isolated and purified from spinach, and realized improvement of device operation lifetime by antioxidant effect of isolated and purified -carotene, and clarified its mechanism. We also examined the blue shift of the emission wavelength and the increase in emission intensity due to the -carotene doping. In addition, we found that the blue fluorescent dye can be extracted from the branches of Audamo. Moreover, the green fluorescent dye has been successfully extracted from mini tomatoes by column chromatography method. These results show that luminescence of the three primary colors of light can be realized with plant pigments.

Dye-sensitized solar cells using plant pigments were fabricated, and it was found that good photoelectric conversion efficiency can be realized when using anthocyanins contained in berry fruits.

研究分野：半導体光デバイス

キーワード：植物色素 発光ダイオード 色素増感太陽電池 抗酸化作用 カロテノイド アントシアニン

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

申請者はホウレン草から抽出した天然色素、クロロフィル a と b を用いた発光ダイオードの開発研究を行っていた。この研究の目的は、自然界に豊富に存在する植物由来の色素を発光ダイオードの発光材料に用いることである。試行錯誤の結果、ホスト材料を適量加えることで電流注入による発光に成功した。また、有機発光ダイオードの実用化では常に問題とされる素子寿命の評価を行い、カロテノイドを含んだクロロフィル薄膜を用いると素子動作の寿命が長くなるという結果が得られた。これはカロテノイドの抗酸化作用が素子劣化を遅らせたことが原因と考えられる。これらの新しい知見を論文に報告すると、その翌年 4 月には Nature Photonics にその紹介記事が掲載された (Nature Photonics, Vol. 5, No. 4, p. 198)。

2015 年に入り、カラムクロマトグラフィーによるカロテノイド系色素の単離精製が可能となり、とくに β カロテンをホウレン草から精製できるようになった。そこで市販の高分子蛍光色素 MDMO-PPV に対する β カロテンの抗酸化作用の時間変化を評価した。すると大気中の実験では図 1 に示すように、発光強度が 1 時間後までに急激に約 6 倍も増加し、その後緩やかに減少した。それとともに発光波長の短波長化が観測された。

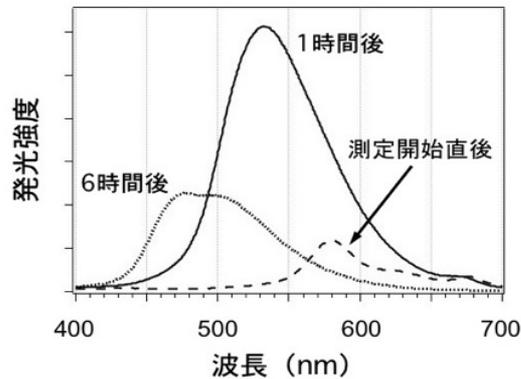


図 1 : β カロテンを添加した MDMO-PPV の発光スペクトルの時間変化。大気中の実験では発光強度の増強とともに発光波長の短波長化が観測された。

このような β カロテン添加による発光スペクトルの時間変化のメカニズムについてはまったく解明されておらず、発光波長と強度の制御方法としてたいへん有効であると考えた。また 2015 年の時点では、植物色素ではクロロフィルによる赤色 LED のみが作製できており、幅広い応用を考えたとき、光三原色の LED を揃えることが望まし。したがって、植物由来の青色および緑色蛍光色素の効果的抽出方法を検討する必要がある。

2. 研究の目的

かかる現状から、本研究は、植物から抽出した天然色素、主にカロテノイド系色素がもつ抗酸化作用を応用する有機発光ダイオードの作製法の確立と発光特性の改善を主目的とする。カロテノイドの抗酸化作用がもたらす有機発光ダイオード動作の長寿命化の最適な条件を明らかにする。また最近の実験データから明らかとなったカロテノイド反応による発光強度の増強、および発光波長シフトの原因を解明し有機発光ダイオードの動作特性の改善を検討する。この問題と並行して、植物由来の蛍光色素を用いる青色および緑色発光ダイオードの作製を可能とするためその蛍光色素抽出方法を検討する。

3. 研究の方法

カロテノイド反応の実験的評価とその原因の解明を実施するために、真空中および大気中でのカロテノイド反応の定量的評価を厳密に行う必要がある。そのため、蛍光スペクトル測定用の安定した真空環境を整える必要がある。そのため、本申請にて新規購入した蛍光スペクトル測定用真空ユニット（日本分光製）を導入した。

また、青色蛍光色素についてはアオダモとよばれる樹木の枝に含まれていることが知られて

おり、青色蛍光色素はミニトマトなどに含まれるリコペンを研究対象とした。

色素の単離・精製にはカラムクロマトグラフィー法を用いる。結果として、アオダモからの青色蛍光色素の抽出には逆相クロマトグラフィー法が必要となった。

4. 研究成果

(1) 高分子蛍光特性に対するほうれん草から抽出したβカロテン添加の影響

蛍光高分子 MDMO-PPV および MEH-PPV にほうれん草から抽出したβカロテンを添加し、その蛍光スペクトルの時間変化を観察した。その結果、同様の短波長シフトが確認された。この原因は蛍光ポリマーの結合が変化したためと考える。共役系高分子の構造において、単結合と二重結合の鎖が長くなるほど HOMO-LUMO ギャップが小さくなるので、光の放出エネルギーも小さくなる、すなわち、蛍光波長のピークも低エネルギー側(長波長側)にシフトすることになる。本研究の結果では、発光波長が高エネルギー側(短波長側)にシフトしたので、単結合と二重結合の鎖がβカロテンの効果によって切れ、鎖が短くなったために短波長側にシフトしたのではないかと考える。図2において、MDMO-PPV と MEH-PPV の違いは各ベンゼン環の側鎖 R²のみである。

また、図3に示す FT-IR 分光の結果、MEH-PPV において観測される FT-IR スペクトルを参照すると C-H の面外変角による吸収(900-675 cm⁻¹)や、C-O-C 逆対称伸縮による吸収(1275-1020 cm⁻¹)に該当する IR スペクトルが観測されている。これらは MDMO-PPV と共通している結合での吸収である。βカロテンを含むサンプルにおいて、十分に時間経過した状態ではこの二つの吸収は小さくなっていった。このことから、βカロテンが蛍光ポリマーの構造に影響を与え、ベンゼン環を含む主鎖以外の、側鎖の構造を変化させたことが原因であると考えられる。以上の結果から、βカロテン添加による発光波長シフトの原因については、ほぼ特定できたと考えている。しかしながら、発光強度の変化はまだ解明されていない。これは蛍光色素の時間変化の定量的評価が必要である。

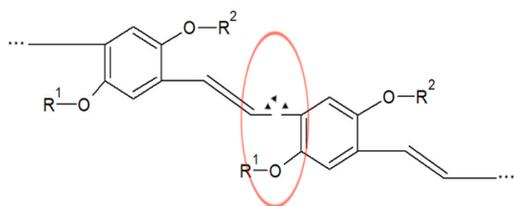


図2 分子構造

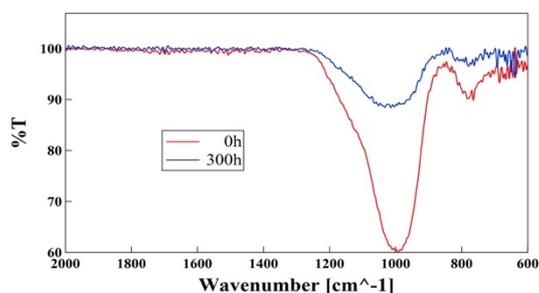


図3 βカロテンを添加した MEH-PPV の
蛍光スペクトル時間変化

(2) 青色および緑色蛍光色素の抽出

アオダモからの青色蛍光色素抽出では順相クロマトグラフィーを用いていたが、抽出および分離時間が長いという欠点があった。そこで逆相クロマトグラフィー法を用いた。まず、薄層クロマトグラフィーにより展開溶媒の選択を行った。その結果を図4に示す。左から、ヘキサン、アセトン、2-プロパノール、エタノール、メタノールを展開溶媒に用いたが、ヘキサン以外の有機溶剤で赤色と青色蛍光色素が分離できた。また、青色蛍光

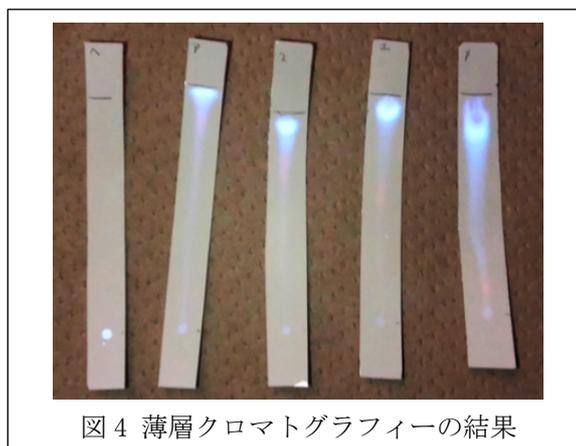


図4 薄層クロマトグラフィーの結果

色素は Rf 値が大きい材料であることが分かった。よってメタノールが展開溶媒としてもっとも適していると結論付けた。

メタノールを展開溶媒として逆相クロマトグラフィーによりアオダモから青色蛍光色素を抽出した。その様子と結果を図 5 に示す。10 分毎に抽出した色素の蛍光スペクトルには、すべての溶液に青色蛍光が観測された。しかし 3 本目の溶液には微弱ながら赤色蛍光も観測された。この赤色蛍光はクロロフィルが原因と考えられる。したがって、最初と 2 本目の溶液には赤色蛍光色素は分離されて含まれておらず、逆相クロマトグラフィーによって短時間で青色蛍光色素を分離・抽出することに成功した。

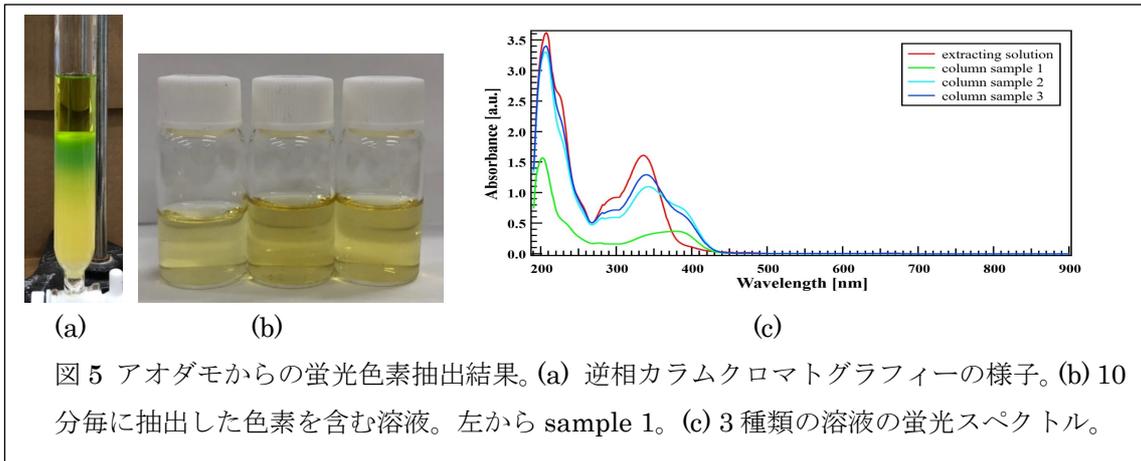


図 5 アオダモからの蛍光色素抽出結果。(a) 逆相カラムクロマトグラフィーの様子。(b) 10 分毎に抽出した色素を含む溶液。左から sample 1。(c) 3 種類の溶液の蛍光スペクトル。

一方の緑色蛍光色素の抽出にはミニトマトに豊富に含まれるリコペンを対象とした。カラムクロマトグラフィーの展開溶媒を決定するため、アオダモと同様に薄層クロマトグラフィーを実行した。用いた溶液はアセトン、ヘキサン、2-プロパノール、酢酸、メタノール、水である。その結果、ヘキサンの Rf 値は 0.16 となったがそれ以外の溶媒の Rf 値は 1 である。よってヘキサンとヘキサン以外の溶媒のうち溶媒強度が最も低い 2-プロパノールを混合させた溶媒強度を作り、その比率を変えることで溶媒強度を変化させ、最適な Rf 値である 0.3 を目指した。溶媒強度が 0.05 (ヘキサン：2-プロパノール=99.06：0.93) のとき Rf 値が 0.26、また、溶媒強度が 0.1 (ヘキサン：2-プロパノール=98.5：1.51) のとき Rf 値が 0.79 となったことから、溶媒作製時の簡易性も加味してヘキサン：2-プロパノール=99：1 の溶媒比率を採用することとした。

上で得られた抽出溶液の溶媒をエバポレーターで飛ばし、カラムを鉛直に固定した後、シリカゲル 30 g と展開溶媒を混ぜたものを充填し、表面が均一になるように振動を加えるなどして均す。その後ゆっくりと抽出溶液を流し込んだ。流出開始後、15 分ごとに溶液サンプルを取り、流出順に Sample ①, Sample ②とした。分離前と分離後のサンプルを図 6 に示す。

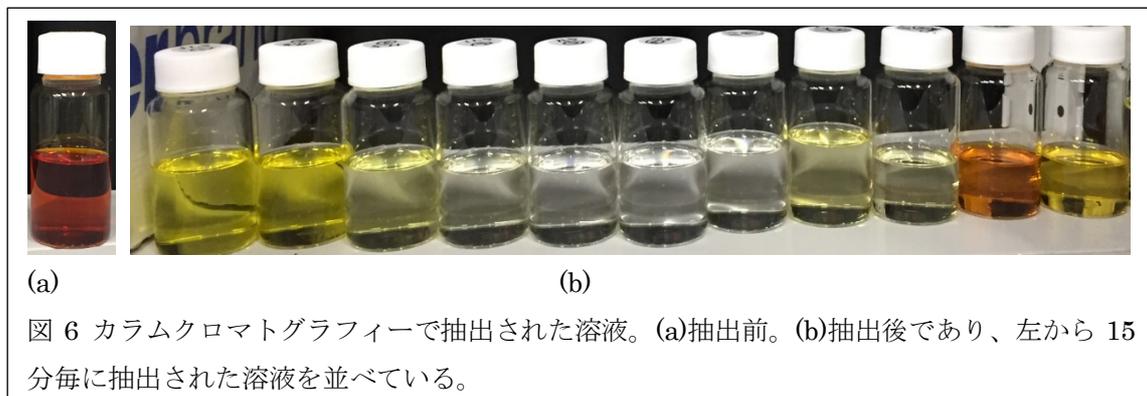
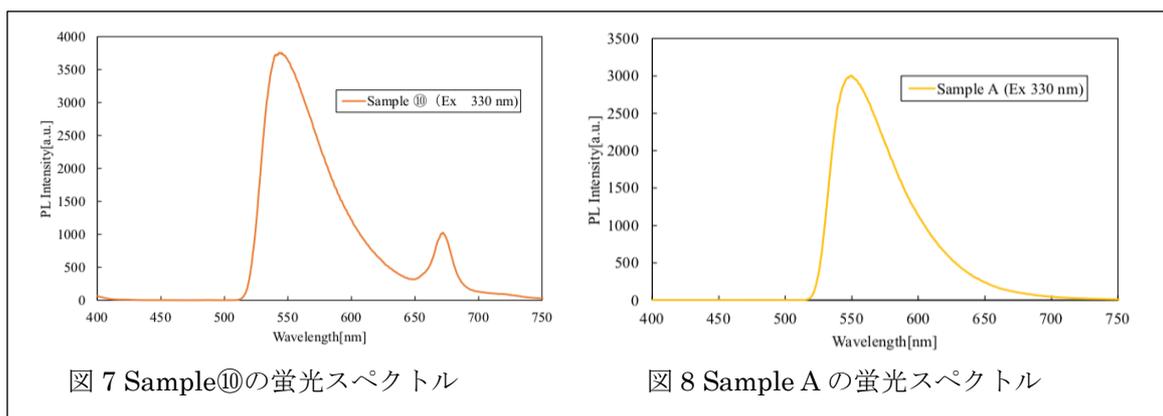


図 6 カラムクロマトグラフィーで抽出された溶液。(a)抽出前。(b)抽出後であり、左から 15 分毎に抽出された溶液を並べている。

得られた 11 種類の抽出溶液の吸収スペクトルを詳細に調べたところ、Sample⑩にリコペンが多く含まれていることが分かった。その蛍光スペクトルを図 7 に示す。緑色である 550nm 付近に

ピークをもつ蛍光が観測された。その一方で 680nm 付近に余分な赤色発光も観測されている。この原因はクロロフィルと考えられる。この余分な蛍光を削除するため、Sample⑩をもう一度カラムクロマトグラフィー処理を実行した。Sample⑩はリコペンの濃度が高い液体であることから、展開溶媒の種類は変えず、一回目に用いた展開溶媒であるヘキサンと 2-プロパノールの比率のみを調整することとした。その結果、溶媒強度 0.22（ヘキサン：2-プロパノール=95：5）のとき Rf 値は 0.31 と最適な値になったため、この溶媒比率を採用することにした。カラムクロマトグラフィーにより 10 分毎に抽出された溶液の蛍光スペクトルを測定したところ、最初の抽出液に最も多くのリコペンが含まれており、徐々に減少していることがわかった。最初の抽出液（Sample A）の蛍光スペクトルを図 8 に示す。緑色の発光が維持されており、一方、赤色発光が消去されている。すなわち、緑色蛍光色素リコペンの単離に成功した。これらの結果から、青色および緑色蛍光色素を植物から抽出することに成功した。しかしながら、薄膜化はまだ未着手である。デバイス化の過程において、良質で平坦な薄膜作製技術を検討していきたい。

上記の研究成果は、植物由来の天然色素を用いて発光および受光素子を作製するものであり、その結果は、たんなる安価な材料を用いることのメリットを示すことだけではなく、抗酸化作用の影響、分子構造の変化による発光波長のシフトなど豊かな物理現象を示してくれるものであった。この一連の成果が工業製品開発のみではなく学術の裾野を広げてくれるものであると確信している。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 11 件）

1. A. Noma and N. Ohtani: "Study of isolation method of green fluorescent pigments contained in cherry tomatoes using column chromatography", in Proceedings of The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019), , Nagano, Japan (June 2019).
2. T. Ohtsu, Y. Kinou, and N. Ohtani: "Separation of blue fluorescent pigments contained in Fraxinus lanuginosa f. serrata using reverse-phase column chromatography and investigation of luminescent properties", in Proceedings of The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019), , Nagano, Japan (June 2019).

3. Y. Magata, S. Imada, and N. Ohtani: "Photoluminescence properties of emissive polymer MEH-PPV affected by antioxidant effect of natural beta-carotene extracted from spinach", in Proceedings of The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019), , Nagano, Japan (June 2019).
4. 今田 駿, 大谷直毅: "高分子蛍光材料の発光特性における β カロテン混合の影響", 2018 年 秋季第 79 回応用物理学会学術講演会, 20p-PA2-4 (2018-09).
5. 貴納悠介, 大谷直毅: "アオダモに含まれる青色蛍光色素の抽出方法と発光特性の検討", 2018 年秋季第 79 回応用物理学会学術講演会, 20p-PA2-12 (2018-09).
6. S. Imada, B. Diodoro, and N. Ohtani: "Modulation of photoluminescence properties of emissive polymers induced by mixing of β -carotene", in Proceedings of the International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2018), P- 417, Nagaragawa, Gifu, Japan (Sep. 2018).
7. Y. Kinou and N. Ohtani: "Study on extraction method of blue emissive pigments contained in fraxinus lanuginose", in Proceedings of the International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2018), P-420, Nagaragawa, Gifu, Japan (Sep. 2018).
8. Y. Kinou, and N. Ohtani: "Blue-color photoluminescence from natural pigments extracted from Fraxinus lanuginosa", in Proceedings of The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017), PO1-37, Fukui, Japan (June 2017).
9. S. Imada, T. Ito, and N. Ohtani: "Antioxidant effect of β -carotene and lutein isolated and purified from spinach on photoluminescence lifetime of organic emissive materials", in Proceedings of The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017), PO1-38, Fukui, Japan (June 2017).
10. 貴納悠介, 大谷直毅: "アオダモに含まれる青色蛍光色素の抽出方法と発光特性の検討", 2017 年秋季第 78 回応用物理学会学術講演会, 8a-PA3-7 (2017-09).
11. 伊藤嵩人, 大谷直毅: "MDMO-PPV の発光スペクトルに対する β カロテン混合の影響", 2016 年秋季第 77 回応用物理学会学術講演会, 14a-P5-12 (2016-09).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。