生物由来材料のキトサンで光触媒を設計する新技術を開発

～カニやエビの殻などを原料とする素材で、光による水素生成を促進～

ポイント

・キトサンに固定する色素分子の量を変え、光反応の進み方を制御することに成功。
・従来は避けられた色素分子の集積を適度に生かし、光触媒による水素生成速度を約 10 倍に向上。
・キトサンなど、生物由来材料を用いた新しい光触媒の設計指針を提示。

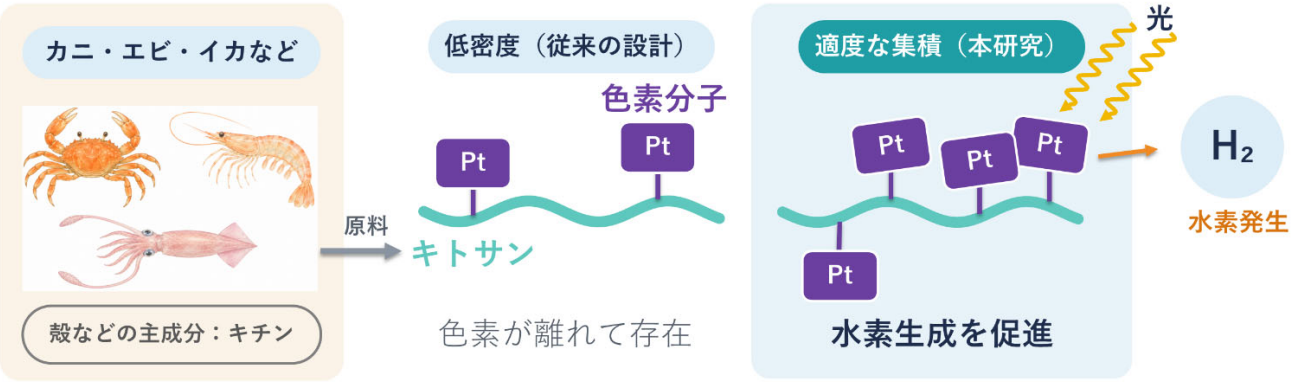
概要

北海道大学大学院環境科学院博士後期課程 2 年のクシャル・モハン・ゴウダ氏と、北海道大学電子科学研究所の高野勇太准教授らの研究グループは、生物由来高分子であるキトサン[*1] を用いて、光を吸収する色素分子の集まり方を制御し、水素生成反応を促進する新たな光触媒材料を開発しました。

光触媒材料の実用化には、光のエネルギーを効率的に利用することが必要です。ここで一般に、色素分子を多く集めると、分子同士が過度に干渉し、吸収した光のエネルギーが反応に使われずに失われやすくなります。そのため、光機能材料では色素分子の集積を抑える設計が主流でした。本研究では、この集積を避けるのではなく、キトサン上で適度に集積させる設計を採用しました。その結果、光を吸収した後の励起状態（エネルギーを持つ状態）が長く保たれ、酸素へエネルギーを渡す反応が抑えられるとともに、電子を移す反応の寄与が増す可能性が示されました。

最適な材料は、アスコルビン酸を電子供与体として加えた水中で 405 nm（ナノメートル、1 nm は 10 億分の 1 メートル）の光を照射すると、空気雰囲気で色素量 1 g 当たり毎時 39.2 mmol の水素を生成しました。これは、色素の固定量が最も少ない材料の約 10 倍の生成速度です。さらに、最適な材料において水中の酸素濃度を低減すると、生成速度は毎時 72.7 mmol に向上しました。成果は、キトサンを単に色素を保持する担体としてではなく、色素分子の集まり方を通じて光反応を調節する材料として活用する、新たな光触媒設計指針を示すものです。

なお、本研究の成果は、2026 年 11 月 11 日（水）公開の Journal of Materials Chemistry A にオンライン掲載されました。



キトサンによって色素分子を適度に集めて水素発生させられることを実証。

【背景】

太陽光などの光エネルギーを利用して水素生成を促進する光触媒は、持続可能なエネルギー利用につながる技術として研究が進められています。光触媒では、光を吸収した材料の中で生じるエネルギーを、電子を移す反応へ効率良くつなげることが重要です。

キトサンは、カニやエビの殻などの主成分であるキチンを原料とする生物由来の高分子です。化学修飾しやすく、水中で機能性分子を保持できるため、医療、環境及び材料分野で幅広く利用されています（図 1）。光機能材料では、光を吸収する色素分子をキトサンに固定する研究は広く行われてきました。

しかし、一般に色素分子を多く集めると、分子同士が過度に干渉し、吸収した光のエネルギーが反応に使われずに失われやすくなります。そのため、従来の材料設計では、色素同士をできるだけ離して配置し、集積を抑えることが重視されてきました。一方、色素分子を適度に近づけ、その集まり方を制御できれば、光反応をむしろ有利に変えられる可能性があります。そこで本研究では、キトサン上に固定する色素分子の量に着目しました（図 2）。

【研究手法】

研究グループは、可視光を吸収する白金ポルフィリン色素[*2]をキトサンに化学結合させました。

キトサンの一部の反応点をあらかじめ化学反応でふさぐことで、色素とキトサンが無秩序に多点で結合することを抑え、色素分子を異なる密度でキトサン上に固定した材料を作製しました。色素の固定量は、キトサンの構成単位（単糖ユニット）当たり 0.05、0.10、0.25、0.50 及び 0.85 当量としました。0.85 当量は、今回用いたキトサンにおいて結合に使える反応点を全て色素に充てた量です。

作製した材料について、粒子の大きさ、光の吸収・発光特性、光照射後に生じる状態（励起状態）の寿命及び水素生成量を調べました。さらに、時間分解分光測定と計算化学的解析を組み合わせ、色素分子の集まり方が光反応に与える影響を検証しました。

【研究成果】

色素の固定量が少ない材料では、色素分子は主に離れた状態で存在しました。このとき、光を受けた色素は周囲の酸素へエネルギーを渡し、反応性の高い一重項酸素[*3]を生じました。

一方、キトサン上の色素量を増やすと、色素分子は適度に近接・集積しました。光の吸収・発光測定、時間分解分光測定及び計算化学的解析の結果から、この適度な集積により、光を受けた後のエネルギーを持つ状態（励起状態）が長く保たれ、酸素へエネルギーを渡す反応が抑えられるとともに、電子を移す反応が起こりやすくなっていることが示唆されました（図 3）。

色素の固定量が最も少ない 0.05 当量の材料と比べて、最も高い水素生成活性を示した 0.50 当量の材料では、空気雰囲気下の水中における長寿命の光励起状態が、777 ns（ナノ秒、1 ナノ秒は 10 億分の 1 秒）から 1,209 ns へ延長しました。

また、アスコルビン酸を電子供与体として加えた空気雰囲気下の水中で、405 nm の光を照射したところ、0.50 当量の材料は色素量 1 g 当たり毎時 39.2 mmol の水素を生成しました（図 4）。これは、0.05 当量の材料（毎時 3.8 mmol）の約 10 倍です。さらに、酸素濃度を低減した同じ条件では、0.50 当量の材料は色素量 1 g 当たり毎時 72.7 mmol の水素を生成しました。見かけの量子収率[*4]は 0.4%でした。

一方、色素の固定量を 0.85 当量まで増やすと、空気雰囲気での水素生成量は色素量 1 g 当たり毎時 25.9 mmol に低下しました。色素同士が密着しすぎて、光のエネルギーが水素生成に利用されずに失

われるためと考えられます。酵素を用いて粒子を小さくしても活性が回復しなかったことから、粒子の大きさではなく、色素の過度な集積が主な要因とみられます。このことから、色素分子を単に多く固定するのではなく、キトサン上で適度に集積させることが、光反応を水素生成へつなげる鍵であることが示されました。

【今後への期待】

本研究は、生物由来のキトサンが、色素分子を分散・保持するためだけの担体ではなく、色素分子の集まり方を制御し、光反応の進み方を変える材料として利用できることを示しました。

今後は、固定する色素の種類、キトサンの分子構造及び色素の固定量を組み合わせることで、目的に応じた光反応を設計できる可能性があります。他の光機能性分子にも適用できれば、バイオマス由来材料を基盤とする光触媒の設計に役立つことが期待されます。一方、光を 24 時間照射し続けると水素生成は頭打ちとなり、色素の分解が示唆されたことから、耐久性の向上が今後の課題です。

【謝辞】

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業さきがけ（課題番号：JPMJPR24M5）、日本学術振興会（JSPS）共同利用・共同研究拠点事業「物質・デバイス領域共同研究拠点」、JSPS 地域中核・特色ある研究大学強化促進事業（J-PEAKS、課題番号：JPJS00420230001）、JSPS 科学研究費助成事業（JP24H00445、JP23H04877、JP25H00827、JP25K22237、JP26K02363、JP26H02217）、フランダース研究財団（FWO、課題番号：G022724N）、ルーヴェン・カトリック大学及び JSPS 特別研究員奨励費（課題番号：JP24KJ0008）の支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名	Biomass-derived chitosan as a loading-density-tunable scaffold for excited-state branching and cocatalyst-free photocatalytic hydrogen evolution of a platinum porphyrin（バイオマス由来キトサン：白金ポルフィリンの励起状態の分岐と助触媒不要の光触媒的水素生成のための、固定化密度を調整可能な足場）
著者名	Kushal Mohan Gowda[1]、小阪田泰子[2,3]、藤塚　守[2,3]、Can Liu[4]、高草木達[1,4]、雲林院宏[5,6,7,8]、Vasudevanpillai Biju[1,8]、高野勇太[1,8]（[1]北海道大学大学院環境科学院、[2]大阪大学産業科学研究所、[3]大阪大学先導的学際研究機構触媒化学イノベーション研究部門（ICS-OTRI）、[4]北海道大学触媒科学研究所、[5]北海道大学大学院情報科学院、[6]ルーヴェン・カトリック大学（ベルギー）化学科、[7]京都大学高等研究院物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）、[8]北海道大学電子科学研究所）
雑誌名	*Journal of Materials Chemistry A*（エネルギー・環境関連材料を扱う材料化学分野の学術誌）
ＤＯＩ	10.1039/d6ta07314j
公表日	2026 年 11 月 11 日（水）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学電子科学研究所　准教授　高野勇太（たかのゆうた）

ＴＥＬ　011-706-9414　メール　tak@es.hokudai.ac.jp

ＵＲＬ　https://bijulab.main.jp/jp/

JST 事業に関すること

科学技術振興機構戦略研究推進部グリーンイノベーショングループ　金山晋司（かなやましんじ）

ＴＥＬ　03-3512-3526　ＦＡＸ　03-3222-2066　メール　presto@jst.go.jp

配信元

北海道大学社会共創部広報課（〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目）

ＴＥＬ　011-706-2610　ＦＡＸ　011-706-2092　メール　jp-press@general.hokudai.ac.jp

科学技術振興機構広報課（〒102-8666 千代田区四番町 5 番地 3 サイエンスプラザ）

ＴＥＬ　03-5214-8404　ＦＡＸ　03-5214-8432　メール　jstkoho@jst.go.jp

【参考図】

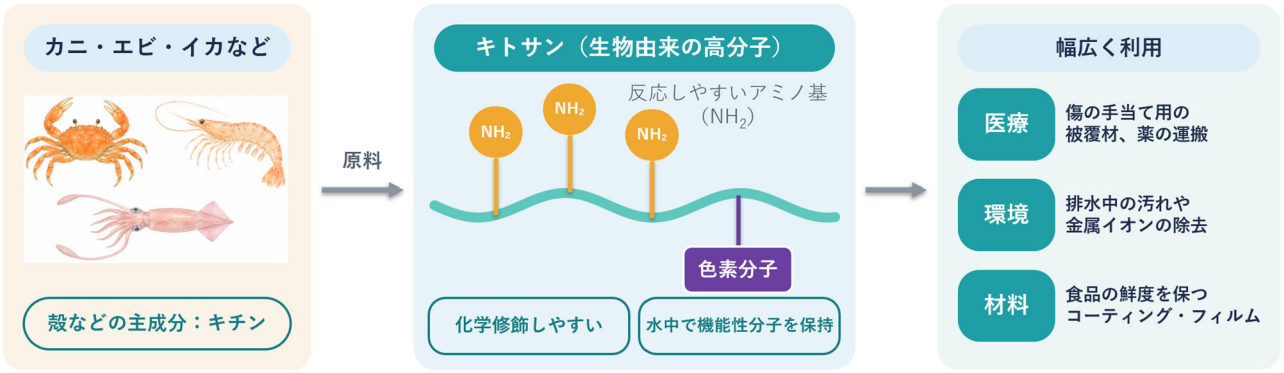


図 1. カニやエビなどの殻に含まれるキチンを原料とする、化学修飾しやすい生物由来の高分子であるキトサン

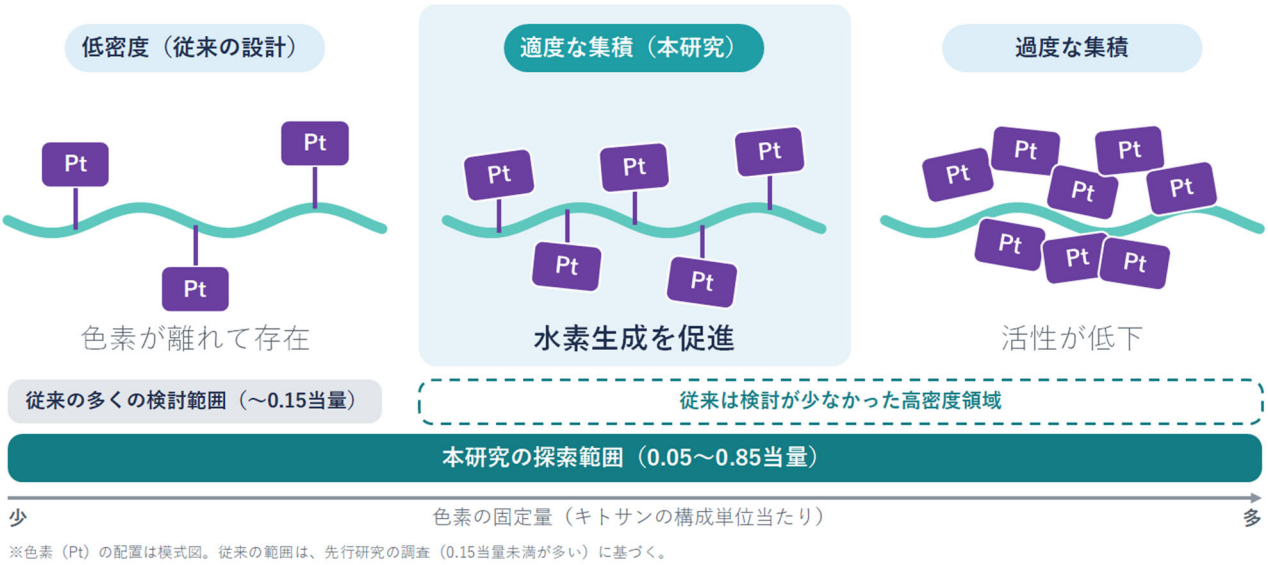


図 2. キトサンによって色素を「適度に集める」光触媒設計

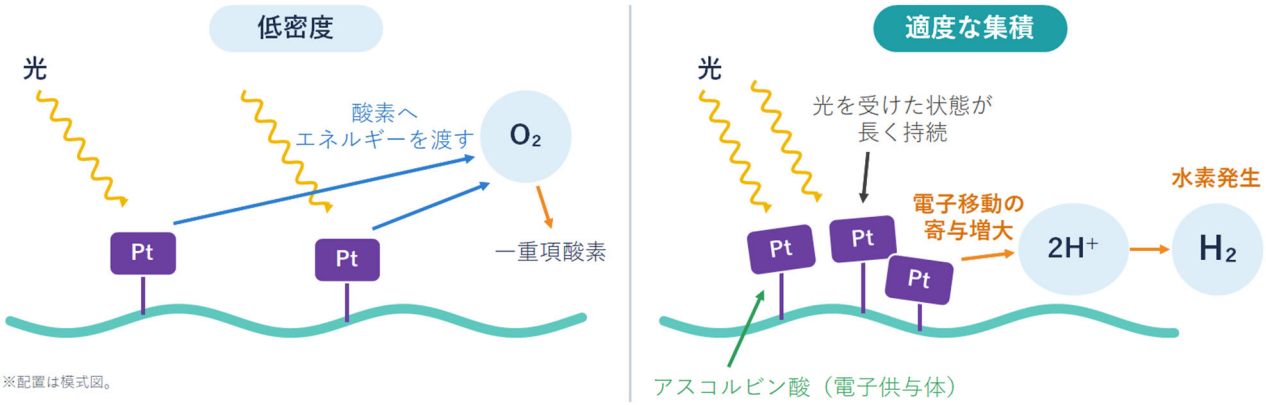


図 3. 集まり方で変わる光反応

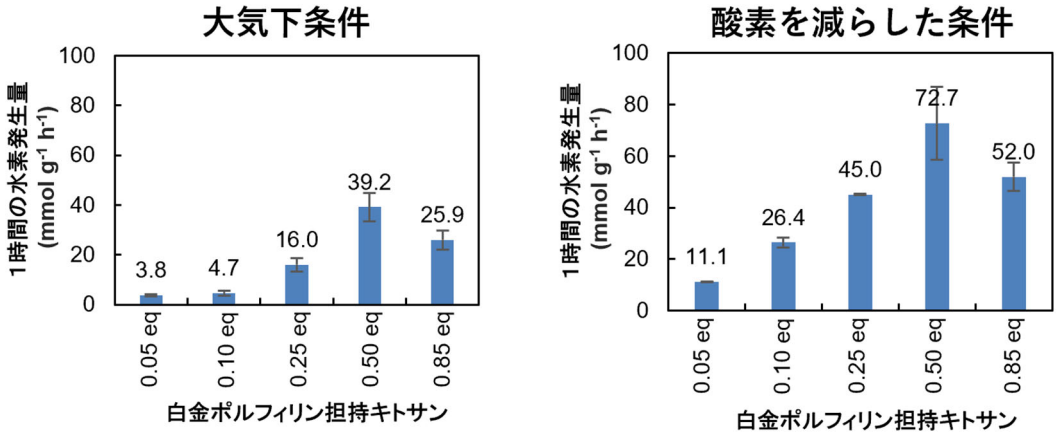


図 4. 1 時間の光反応による水素発生量

【用語解説】

＊1 キトサン … カニやエビの殻などに含まれるキチン（自然界でセルロースに次いで豊富に存在するとされる生物由来高分子）を原料とする高分子のこと。分子内に反応しやすいアミノ基を持ち、様々な分子を化学的に結合させることができる。本研究では、光を吸収する色素分子を保持し、その集まり方を制御する足場として用いた。

＊2 白金ポルフィリン色素 … 可視光をよく吸収する環状の有機分子であるポルフィリンの中心に、白金を含む色素のこと。本研究では、白金（II）メソ－テトラキス（4－カルボキシフェニル）ポルフィリン（PtTCPP）を用いた。白金原子の作用により、光を吸収した後に比較的長く持続する励起状態を形成しやすい特徴を持つ。

＊3 一重項酸素 … 通常の酸素分子とは異なる、高い反応性を持つ酸素分子のこと。光を吸収した色素からエネルギーを受け取ることで生じ、有機物の酸化反応などを進める。

＊4 見かけの量子収率 … 照射した光子数に対して、目的の化学反応に利用された割合を示す指標のこと。本研究では、水素分子 1 個の生成に 2 個の電子が必要であることを考慮して算出した。