

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82627

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K04875

研究課題名（和文）チタニア光触媒を利用した船体への生物付着防止システムの開発

研究課題名（英文）Development of Antibiofouling System for Hulls on Vessels using Titanium Oxide Photo-Catalyst

研究代表者

山口 良隆（Yamaguchi, Yoshitaka）

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・海上技術安全研究所・研究員

研究者番号：20344236

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：船舶を媒介にした越境生物防止に関する新しい防汚システムの開発を目標として、その防汚性能の基盤技術を確立するため、チタニア光触媒について研究を行った。チタニア光触媒は、海水中では塩成分が大きく影響し、利用するのが難しいとされていた。しかし、本研究において多数のチタニア種を光触媒として有機物の分解を行ったところ、海水中において利用可能な光触媒種を見出すことができた。得られた結果により生物付着の起点となるたんぱく質や有機物の分解が可能となることにより、新しい船体への防汚システム開発の基礎技術が得られたと考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

船体に付着した生物が、船舶と一緒に移動し、違う海域に運ばれ、外来種として生活圏を広げて、元来の生態系を破壊されることが、世界的に懸念されている。船体の一部の平滑でない場所（ニッチエリア）において、防汚塗料では、薬剤の溶出量が制御できず、生物の付着を阻止できない場所がある。また、防汚のために意図的に薬剤を多く流すと環境汚染につながる可能性がある。そのため、薬剤を使わない新しいシステムの開発が必要である。そこで、チタニア光触媒に着目し、海水や水において生物付着阻止機能に繋がる有機物分解を確認した。このため、薬剤を使用しない船舶における生物付着防止の基礎技術を得られたと考えている。

研究成果の概要（英文）：It was studied that Titanium Oxide (TiO<sub>2</sub>) photo-catalyst as new technology for its antifouling performance with the goal of developing antifouling systems for ship-borne transboundary organism control. TiO<sub>2</sub> photo-catalysts have been difficult to use in seawater due to the salt component. In the present study, it was found that photo-catalytic species that can degrade organic matter in seawater as a result of attempts to degrade Methylene Blue using a number of TiO<sub>2</sub> photo-catalysts. It was thought that photo-catalysts is possible to decompose proteins and organic matter that cause biofouling from this result. Therefore, it was obtained that a basic technology for the development of a new antifouling system for hulls.

研究分野：海洋環境化学

キーワード：生物付着防止 生物越境移動防止 防汚システム 光触媒 チタニア 海水 船体 ニッチエリア

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本研究を立案した動機として、国際航路等における船体に付着した生物の越境移動の問題を背景としている。国際海事機関(IMO)や海運業界において、生物の越境移動の防止についての議論や新しい技術の開発が行われている[1]。この問題は、船体に付着をした生物が、船舶を媒体にして、違う海域に運ばれ、外来種として生活圏を広げ、元来の生態系を破壊する可能性がある[2]。現在、使用されている船底防汚塗料では、船体外板以外で生物の付着を防げない場所がある[3]。その一つに、ニッチエリアと呼ばれている場所がある[3,4]。船体のニッチエリアを図1に示す[4]。ニッチエリアの特徴として、凸凹の場所が多くで、流速が遅い場所が多いことから、期待された防汚性能が得られにくいことが挙げられる。そのため、生物越境移動のリスクが高い場所と考えられている[4]。ニッチエリアの防汚効果の方法の1つのアイデアとして、船底防汚塗料の生物殺傷剤としての防汚物質の溶出速度を上げることによる防汚性能の強化があり得る。しかし、防汚物質は薬剤であり、多く使用した場合に、航路および停泊エリアに生息する海生生物に対するリスクが高まる危険性がある。また、海洋環境中に防汚物質の残留を防ぐために、

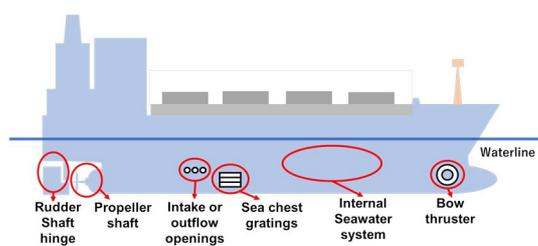


図1 船体のニッチエリア[4]

原物質の分解速度が速い新しい防汚物質の開発や使用も考えられる。しかし、現在、新しい防汚塗料を使用するためには、防汚物質の管理を行っている各国に登録が必要である。さらに、登録に際しては新防汚物質や防汚塗料の海洋環境影響評価を行い、リスクが許容であることの証明を求められている。そのため、化学物質及び塗料メーカーにとって大きな負担となる。このような問題を解決する技術的な方法が、本研究の目指す防汚物質を使用しない防汚システムである。

### 2. 研究の目的

船体のニッチエリアで使用できる、かつ、防汚物質を使用しない防汚システムの開発が、本研究の大テーマである。このようなシステムの実現に向けて、陸上や淡水中で防汚効果のあるチタニア( $\text{TiO}_2$ )光触媒に着目した。また、海水中で $\text{TiO}_2$ 光触媒の事例が少ないことがあり、 $\text{TiO}_2$ 光触媒が船舶航路中の条件の水や海水中で、防汚性能に繋がる有機物の分解が可能であるかについて研究を行った。光触媒の原理を図2に示す。 $\text{TiO}_2$ の光励起に必要な380 nm以下の光を照射すると、図2のように、光のエネルギーでプラスの正孔( $\text{h}^+$ )とマイナスの電子( $\text{e}^-$ )に分離する[6]。光励起で生成した $\text{h}^+$ と水が反応して、OHラジカルが、さらには、 $\text{e}^-$ は酸素と反応してスーパーオキサイドアニオン( $\text{O}_2^-$ )が発生する[6]。光照射により、光触媒と水の相互作用により、発生したラジカルが有機物を分解する能力を持つため、 $\text{TiO}_2$ 光触媒が防汚性能を発揮することが期待できる。

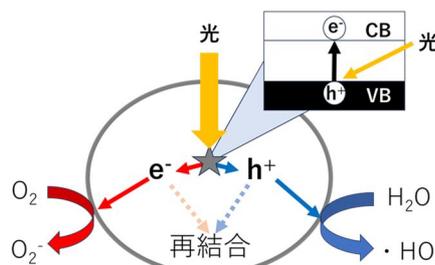


図2  $\text{TiO}_2$ 光触媒の反応メカニズム

$\text{TiO}_2$ 光触媒は、陸上や淡水中では様々な場面、様々な用途で使用されている[6,7]。しかし、海水中での利用例が非常に少ない。その理由として、塩による触媒への影響があげられる[8]。そこで、船舶・海洋分野において光触媒を利用するために、海水中での人工光照射による光触媒性能の最適条件について研究を行った。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 試薬

光触媒に使用した $\text{TiO}_2$ は、次の通りである。単一の $\text{TiO}_2$ 結晶系については、アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ 、ルチル型 $\text{TiO}_2$ およびブルッカイト型 $\text{TiO}_2$ (高純度化学)を使用した。工業用に使用されているAEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25(日本アエロジル、以下P25  $\text{TiO}_2$ )を使用した。光触媒の有機物としてメチレンブルー(MB)三水和物(試薬特級、純正化学)を使用した。MBの構造式を図3に示す。人工海水はMarine Art SF-1(富田製薬)を使用した。実験で使用した水は、MilliQ(Integral 10, Merck)で製造した超純水を使用した。

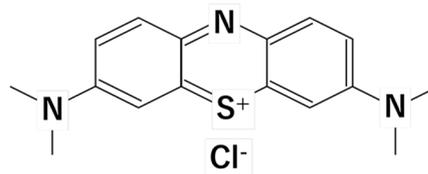


図3 MBの構造式

### 3.2 溶液調整

人工海水の素を 25 L の水に溶解させて、人工海水を調整した。この人工海水を、実験に使用した。塩分濃度は、33 ~ 34%程度であった。実験溶液の調整は、次の通りに実施した。MB 三水和物を精密天秤で定量し、その粉末をメスフラスコに入れて、水で原液を調整した。さらに原液を水で希釈して、最終的に  $1 \times 10^{-3}$  mol/L の MB 水溶液を調整した。 $1 \times 10^{-3}$  mol/L の MB 水溶液をホールピペットで 20 ml 採取して、実験対象となる人工海水や水と一緒に 2,000 ml メスフラスコに入れて、 $1 \times 10^{-5}$  mol/L の MB 溶液を調整した。これを光触媒反応の実験溶液とした。触媒の光反応系の装置図について図 4 に示した。光源には 500 W の超高圧水銀灯 (ランプハウス: SX-UI500H、光源: BA-H500, USHIO) を使用した。光触媒反応セルは、1 L の石英ビーカー (110 × 150 mm、KENIS, Japan) を使用した。照射時には、マグネティックスターラー (RSH-1DN, As One) を用いて、溶液中に 2 mm × 10 mm の攪拌子を入れ、600 rpm の速度で攪拌を行った。また実験は室温で実施し、スターラー付属の温度計で、溶液温度のモニターを行った。光照射強度は、光量計 (Model 407A, Spectra-Physics) を用いて計測を行った。

光触媒を用いた海水中の MB 分解試験では、0.1 g の  $\text{TiO}_2$  光触媒を入れた 500 ml の MB 溶液に、超高圧水銀灯で光照射を行った。照射時間ごとに 5 ml のプラスチックのディスポーザルシリンジ (GL Science) を用いて、試験溶液中から約 5 ml を採水した。その後、採水した試料溶液をメンブランフィルター (GL Chromato Disk, 25A 0.45  $\mu\text{m}$ , GL Science) で、ろ過をして触媒を取り除いた。その溶液を紫外可視吸光度計 (UV-2500PC, Shimadzu) で MB 溶液の吸光度の計測を行った。実験におけるそれぞれの反応条件について、3 回繰り返して実施した。

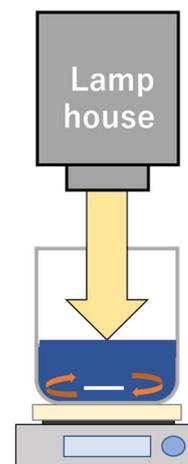


図 4 光反応系

### 3.3 光触媒の反応速度定数解析

MB 吸収スペクトルの 433 nm から 734 nm でのピーク面積を算出し、各照射時間で面積の比較を行った。照射時間 0 分のピーク面積を  $A_0$  とし、さらに、ある照射時間  $t$  のピーク面積を  $A_t$  とした。また、各照射時間において面積計算を算出する際に、バックグラウンドの面積を差し引いた。各照射時間のピーク面積を照射時間 0 分のピーク面積で割った ( $A_t/A_0$ )。この吸光度の面積変化は物質濃度と比例関係にあるので、式 (1) のように、照射時間  $t$  での MB 相対濃度 ( $C_t/C_0$ ) と同値になる。ここで、 $C_t$  は、照射時間  $t$  での溶液中の MB 濃度であり、 $C_0$  は、溶液中の MB の初濃度である。

$$(A_t/A_0) = (C_t/C_0) \quad (1)$$

上記のように各照射時間で相対濃度を計算した後に、光触媒反応で MB 分解の反応速度定数は、次のように求めた。各反応の比較のために、初速度に近い値として、各実験の照射時間 0 分、5 分及び 10 分の  $C_t/C_0$  を用いた。それぞれの時間と  $C_t/C_0$  を式 (2) に示した擬 1 次反応解析を利用して、反応速度定数を算出した。

$$\ln(C_t/C_0) = -kt \quad (2)$$

ここで  $k$  は、反応速度定数である。具体的な計算として、MB に起因した吸収を含む 433 nm から 734 nm の波長範囲で、0、5 及び 10 分の初期の吸光度スペクトルを計測時間 ( $t$ ) における吸光度から、バックグラウンドとしての人工海水の吸光度を引いた吸光度ピークを計測時間 ( $t$ ) の相対面積 ( $A_t$ ) とした。そして、各照射時間と人工海水中の MB 吸光度の相対面積比 ( $A_t/A_0$ ) の変化で、光触媒反応における MB の相対濃度を算出した。

## 4. 研究成果

### 4.1 MB 吸収スペクトルと光照射によるスペクトル変化

MB 人工海水溶液の紫外可視吸光度スペクトルを図 5 に示す。光照射なしの海水中の MB 吸収スペクトルは、665 nm 近辺に最大吸収のピークトップがあり、さらに 615 nm 近辺にも吸収の大きなピークがある特徴のある吸収スペクトル得られた。665 nm の吸収は 3 員環の電子の非局在化に関するものであり、615 nm 近辺の吸収は 2 量体に起因するものである [9]。紫外領域の 2 つの吸光度ピークは、MB のベンゼン環の置換された基に起因するものである [9]。MB 溶液に  $\text{TiO}_2$  光触媒を入れて、光照射を行い、これらのスペクトルの変化を観察した。また、図 5 の 200 nm 近辺の吸光度の大きな値は、海水の光吸

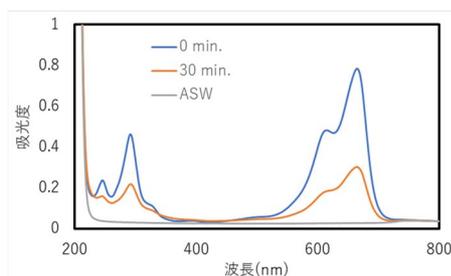


図 5 MB 海水溶液の吸収スペクトル

収に起因するものである。

さらに図5には、MB人工海水溶液にブルッカイト型TiO<sub>2</sub>を入れて、30分間光照射した時の吸収スペクトルも示した。光触媒効果により、MB吸収スペクトルの減少が観察された。

#### 4.2 TiO<sub>2</sub>光触媒を利用したMB分解の反応速度定数

次にアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型およびP25 TiO<sub>2</sub>を光触媒として使用し、海水中においてMBの分解を行った。その中で、それぞれのTiO<sub>2</sub>について、0、5及び10分のデータを使用し、MBの反応速度定数を求めた[10]。その結果を図6に示す[10]。

結果として、人工海水中にTiO<sub>2</sub>光触媒を投入し、照射を行った場合のMB分解の反応速度は、速い方からブルッカイト型、P25、ルチル型、アナターゼ型の順番になった。本研究で使用したTiO<sub>2</sub>触媒の中で、ブルッカイト型TiO<sub>2</sub>が、海水中での反応速度定数が一番大きいことより、有機物分解に関する光触媒活性が一番高いことがわかった。またP25 TiO<sub>2</sub>については、ブルッカイト型TiO<sub>2</sub>の半程度程度の反応速度定数と言う結果が得られた。P25 TiO<sub>2</sub>についても、比較的高い有機物の分解活性が観察された。しかし、今回使用したルチル型及びアナターゼ型TiO<sub>2</sub>は、ブルッカイト型及びP25 TiO<sub>2</sub>の反応速度定数と比較すると非常に小さな値となった。したがって、特に海洋を航行する船舶において、TiO<sub>2</sub>光触媒を用いる場合、海水中の触媒活性の高いブルッカイト型やP25 TiO<sub>2</sub>が適していると考えられる。

また船舶の航路において、河川や湖沼の影響を大きく受けている場所がある。例えば、上海港[11]、ハンブルグ港等の欧州の主要な港湾[12]及びパナマ運河のガトゥン湖[13]が挙げられる。これらは、淡水または淡水に近い状態の場所が存在する。また、停泊中に船体への生物付着がしやすいとの報告[3]があるために、淡水の港湾においても活性の高いTiO<sub>2</sub>光触媒が必要と考えた。そのため、水においてTiO<sub>2</sub>光触媒を用いて、MBの分解を行った。海水と同様な解析を行った。その結果を図7に示す。水中でのMB分解の反応速度定数を比較したところアナターゼ型TiO<sub>2</sub>とP25 TiO<sub>2</sub>は同じレベルで、ルチル型TiO<sub>2</sub>、ブルッカイト型TiO<sub>2</sub>の順番となった。アナターゼ型TiO<sub>2</sub>とP25 TiO<sub>2</sub>は、同程度に水中での光触媒での有機物分解能力が高かった。

上記の海水中および水中における各TiO<sub>2</sub>光触媒のMB分解結果や航路情報を踏まえて、かつ各種TiO<sub>2</sub>光触媒の利用環境による特徴を踏まえて防汚システムに使用するのが良いと考える。

#### 4.3 光触媒の塗装について

無機系接着剤にTiO<sub>2</sub>粒子を混ぜたが、目視でTiO<sub>2</sub>粒子の不均質な固まりなどが見受けられ、均質に混ぜるのが難しいことや、さらに船体を模擬した平板に均質で平滑な塗膜として塗れない等の事象が生じた。研究実施において出てきたこれらの事象について、今後の課題としたいと考えている。

#### 4.4 まとめ

本研究において、海水中でいくつかのTiO<sub>2</sub>光触媒で、モデル有機物のMBの分解が可能なことを示した。また比較として水中におけるTiO<sub>2</sub>光触媒でMB分解も行った。これらの結果から、付着の目標になるたんぱく質、有機物、さらには、船体に付着したバイオフィームの分解が期待できる。そのため、船体における新しい防汚システムの基礎的な知見が得られたと考えている。また、船体のニッチエリアは凸凹箇所があるために、人工灯を設置して、光照射が可能な場所があるため、塗装技術などクリアする問題はあがるが、新規の有用な防汚システムになりうると考えられる。本研究は、新しい防汚システムの方向性を示したと考えている。

#### 参考文献

- [1] The Marine Environment Protection Committee (MEPC), International Maritime Organization (IMO), Guidance for Evaluating The 2011 Guidelines for The Control and Management of Ships' Biofouling to Minimize the Transfer of Invasive Aquatic Species.

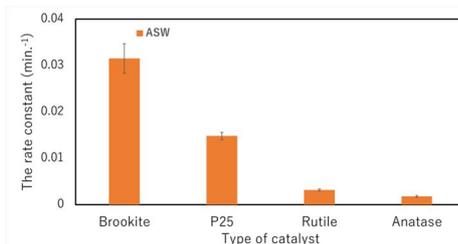


図6 海水中における各TiO<sub>2</sub>光触媒によるMB分解反応の速度定数の違い[10]

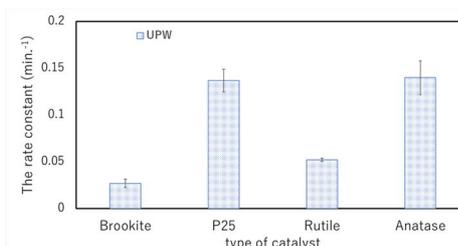


図7 水中における各TiO<sub>2</sub>光触媒によるMB分解反応の速度定数の違い

- [2] Dafforn, K. A.; John A. Lewis, J. A.; Johnston, E. L.; Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation, *Marine Pollution Bulletin* **2011**, *62*, 453-465.
- [3] Kaneko, H.; Tsugane, M., Kimura, K.; Actual Conditions and Prevention of Biofouling in Ships, *Journal of the JIME*, **2010**, *45*, 81-85 (in Japanese).
- [4] Georgiades, E.; Kluza, D.; *Conduct of in-water biofouling surveys for domestic vessels*, *Biosecurity New Zealand Technical Paper No: 2020/04*, **2020**, 1-38.
- [5] Davidson, I.; Scianni, C.; Hewitt, C.; Everett, R.; Holm, E.; Mario Tamburri, M.; Ruiz, G.; Assessing the drivers of ship biofouling management - aligning industry and biosecurity goals, *Biofouling* **2016**, *32*, 411-428.
- [6] Uetsuka, H.; Fujishima, A.; Trend in research and development of Titanium Dioxide Photocatalyst, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **2004**, *11*, 347-353 (in Japanese).
- [7] Ochiai, T., Fujishima, A.; Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2012**, *13*, 247-262.
- [8] Guillard, C.; Puzenat, E.; Lachhe H.; Houas, A.; Herrmann, J. M.; Why inorganic salts decrease the TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency, *International Journal of Photoenergy*, 2005, *7*, 1-9.
- [9] Khan, I.; Saeed, K.; Zekker, I.; Zhang, B.; Hendi, A. H.; Ahmad, A.; Ahmad, S.; Zada, N.; Ahmad, H.; Shah, L. A.; Shah, T.; Khan, I.; Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, *Water*, 2022, *14*, 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- [10] Yamaguchi, Y.; Degradation performance of TiO<sub>2</sub> photocatalysts in seawater, 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022), P125.
- [11] Xu, Z.; Ma, J.; Wang, H.; Hu, Y.; Yang, G.; Deng, W.; River Discharge and Saltwater Intrusion Level Study of Yangtze River Estuary, China, *Water* **2018**, *10*, 683.
- [12] Van der Meer, R.; Karin de Boer, M.; Liebich, V.; Ten Hallers, C., Veldhuis, M.; Ree, K.; Ballast Water Risk Indication for the North Sea, *Costal Management* **2016**, *44*, 547-568.
- [13] Parchure, T. M.; Wilhelms, S. C.; Sarruff, S.; McAnally, W. H.; Salinity intrusion in the Panama Canal, U.S. Army Engineer District, Mobile **2000**, 1-82.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yoshitaka Yamaguchi
2. 発表標題 Degradation performance of TiO <sub>2</sub> photocatalysts in seawater
3. 学会等名 12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------