

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79708

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 1 B 13/02		C 0 1 B 13/02 Z
C 0 2 F 1/46		C 0 2 F 1/46 Z
1/50	5 3 1	1/50 5 3 1 B
	5 5 0	5 5 0 D
	5 6 0	5 6 0 F

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

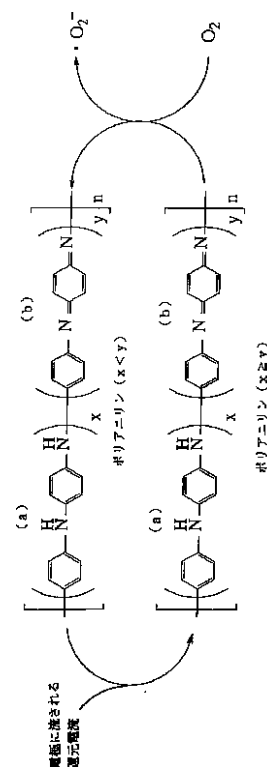
(21) 出願番号	特願平9-237198	(71) 出願人	593232206 学校法人桐蔭学園 神奈川県横浜市青葉区鉄町1614番地
(22) 出願日	平成9年(1997)9月2日	(72) 発明者	森田 健一 神奈川県藤沢市片瀬山3丁目12番地の5
		(72) 発明者	川島 徳道 神奈川県横浜市港南区港南3丁目7番地の9
		(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外2名)

(54) 【発明の名称】 活性酸素発生装置

(57) 【要約】

【課題】 活性酸素を連続的に効率良く発生させることが可能でコンパクトな装置を提供する。

【解決手段】 複合電極1において、陰極1bには活性酸素発生能を有するレドックスポリマーを担持させ、陽極1aと陰極1bとの間に、液通過性または液浸透性で厚さ0.005~5mmのスペーサー1cを介在させる。前記複合電極1が液体と接触することにより前記レドックスポリマーが液中溶存酸素を還元して活性酸素を発生し、酸化されたレドックスポリマーが前記陰極から電子を受け取ることで還元され、これにより連続的に活性酸素を発生させることができる。レドックスポリマーとしてはポリアニリンを使用することが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極と、活性酸素発生能を有するレドックスポリマーを担持する陰極とからなる複合電極を備え、前記両極の間に、液通過性または液浸透性で厚さ 0.005 ~ 5 mm の範囲のスペーサーが介在され、前記複合電極が液体と接触することにより前記レドックスポリマーが液中溶存酸素を還元して活性酸素を発生し、酸化されたレドックスポリマーが前記陰極から電子を受け取ることにより還元される活性酸素発生装置。

【請求項 2】 陽極と陰極との距離が、0.05 ~ 1 mm の範囲である請求項 1 記載の活性酸素発生装置。

【請求項 3】 複合電極を 2 個以上備え、液体が前記複合電極と平行に流れる場合の複合電極相互の距離が 1 ~ 50 mm の範囲である請求項 1 または 2 記載の活性酸素発生装置。

【請求項 4】 液体が複合電極に対し垂直に流れる場合、複合電極が液体が通過可能な構造である請求項 1 または 2 記載の活性酸素発生装置。

【請求項 5】 活性酸素発生能を有するレドックスポリマーが、ポリアニリンまたはその誘導体である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の活性酸素発生装置。

【請求項 6】 液体攪拌手段、気泡発生手段、酸素富化空気泡発生手段、液中または液上を移動する手段および複合電極を回転させる手段からなる群から選択される少なくとも一つの手段を備える請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の活性酸素発生装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、微生物や藻などを殺菌・殺藻したり、水の表面張力を低下させるのに有用な活性酸素を連続的に発生させる装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、微生物や藻類の殺菌、殺藻方法としては、塩素、オゾン、紫外線、電解酸性水、活性酸素などを用いる方法が知られている。このなかでも、活性酸素を用いる方法は、作業上危険が少なく、有毒ガスの発生のおそれもなく、安価で確実に殺菌殺藻できる方法として近年注目されている。

【0003】活性酸素を発生させる方法としては、酸化チタンに光を当てる方法（藤島ら、「光クリーン革命」、株式会社シーエムシー、1997）や水にポリアニリンを接触させる方法（森田ら、「日本化学会第70春季年会」の予稿集 3D146 頁、1996年、東京；森田ら「機能水シンポジウム96」の予稿集 94 頁、1996年、福岡）などが知られている。このなかで、森田らの開発したポリアニリンを用いた方法は、簡便で効果的な方法として、最近注目されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の活性酸素発生方法は、連続的に効率良く発生させること

は困難であり、特に電気伝導度の低い水道水や蒸留水を用いる場合に効率が悪く、このため、大量の活性酸素を発生させるためには、装置を大型化する必要があった。したがって、本発明の目的は、活性酸素を連続的に効率良く発生させることが可能な装置を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明の活性酸素発生装置は、陽極と、活性酸素発生能を有するレドックスポリマーを担持する陰極とからなる複合電極を備え、前記両極の間に、液通過性または液浸透性で厚さ 0.005 ~ 5 mm の範囲のスペーサーが介在され、前記複合電極が液体と接触することにより前記レドックスポリマーが液中溶存酸素を還元して活性酸素を発生し、酸化されたレドックスポリマーが前記陰極から電子を受け取ることにより還元されるという装置である。

【0006】このように、本発明の装置では、液中溶存酸素に電子を与えて酸化したレドックスポリマーに、陰極から電子を付与することにより再度還元状態とすることにより連続的な活性酸素の発生を可能にするとともに、前記陽極と陰極との間に液通過性または液浸透性で所定厚みのスペーサーが介在することにより、前記陽極と陰極との間の距離を短くすることができ、この結果、電極間の電子移動が容易となり、かつ装置の小形化が実現可能となる。

【0007】本発明の装置において、前記陽極と陰極との距離は、スペーサーにより調整され、0.05 ~ 1 mm の範囲であることが好ましい。なお、スペーサーは、液体が浸透可能または通過可能でなければならない。

【0008】本発明の装置において、前記複合電極は 2 個以上であることが好ましい。また、本発明において、複合電極を複数個備えかつ液体が電極表面と平行に流れる場合は、ポリアニリンを担持した陰極の間に液体が流れるための空間が必要であるから、複合電極相互の距離は、1 ~ 50 mm の範囲であることが好ましい。これに対し、複合電極に対し液体が垂直に流れる場合は、前記複合電極は液体が通過可能な構造であることが好ましい。この場合、複合電極が 2 個以上あっても、複合電極相互を密着させることができ、装置を小形化できる。前記複合電極の液体通過可能な構造としては、貫通孔を設けた構造、複合電極を織布や不織布等で構成した構造、網状の構造等があげられる。

【0009】本発明の装置において、前記活性酸素発生能を有するレドックスポリマーとしては、ポリアニリンおよびその誘導体が好ましい。

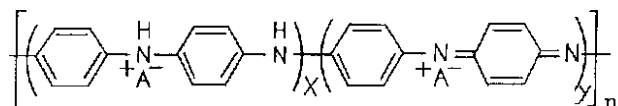
【0010】本発明の装置は、液攪拌手段、気泡発生手段、酸素富化空気泡発生手段等を備えることが好ましい。これらの装置により、レドックスポリマーと液中溶存酸素との接触効率を向上させることができるからであ

る。

【0011】また、本発明の装置は、必要に応じ、液中または液上を移動する手段、複合電極を回転させる手段を備えることが好ましい。そして、本発明の装置において、電源が太陽電池であることが好ましい。

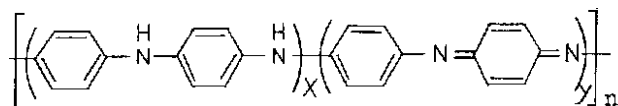
【0012】

【発明の実施の形態】本発明の装置は、活性酸素発生能を有するレドックスポリマーにより活性酸素を発生させる。



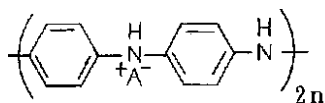
【0015】

【化2】



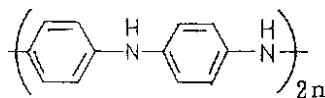
【0016】

【化3】



【0017】

【化4】



【0018】前記化学式(化1)~(化4)において、Aは、例えば、硫酸、過塩素酸、トリフルオロ酢酸、三フッ化ホウ素、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、クレゾールスルホン酸、樟脳スルホン酸等の負イオンであり、nは2~5000、好ましくは10~1000の範囲にある整数であり、xとyは、x+y=1および0<y<0.5を同時に満たす数である。

【0019】つぎに、図1に、本発明の装置における活性酸素発生原理を示す。同図において、nは繰り返し単位数(重合度)を表す自然数であり、xは繰り返し単位を構成する還元型構造のアニリンの2分子体(a)の数を表す自然数であり、yは繰り返し単位を構成する酸化型構造のアニリンの2分子体(b)の数を表す。

【0020】同図に示すように、液中溶存酸素(O₂)は、ポリアニリンと接触することにより電子供与によりスーパーオキシド(・O₂⁻)に還元され、活性酸素が発生する。そして、活性酸素の発生に寄与したポリアニリン中の繰り返し単位における還元型構造のアニリンの2分子(a)は、一旦酸化型構造のアニリン2分子体(b)になるが、電極(陰極)に流される還元電流によって還元されて再び還元型構造(a)に戻る。このように、陰極から電子を受け取ることにより、ポリアニリン

【0013】前記レドックスポリマーとしては、例えば、ポリアニリン若しくはその誘導体があげられる。ポリアニリンとしては、例えば、下記の化学式(化1)、(化2)、(化3)および(化4)で表されるポリアニリンのうちの少なくとも1種類を含む重合体があげられる。

【0014】

【化1】

は酸素(O₂)の還元を行い得る状態(還元型構造のアニリンの2分子体を含む状態)に維持されるから、理論上では、電極間に通電される限り半永久的な活性酸素の発生が可能となる。

【0021】なお、本発明において、活性酸素発生能を有するレドックスポリマーは、上記ポリアニリンに限定されない。この他に、活性炭、アニリンブラック、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセンなどのベンゼン縮合環化合物などの電子供与物質がある。

【0022】つぎに、本発明の装置における複合電極の例を図2に示す。同図において、図2(A)は、液体が電極表面と平行方向に流れる場合の複合電極の例を示し、図2(B)は、液体が電極表面と垂直方向に流れる場合の複合電極の例を示す。図2において、1aは陽極を、1bは陰極を、1cはスペーサーを、1dは陽極端子を、1eは陰極端子を、1gは貫通孔を、それぞれ示す。なお、図2(B)には、陽極1a、スペーサー1cおよび陰極1bが貫通孔を有する複合電極を示すが、本発明は、これに限定されない。この他に、陽極1a、スペーサー1cおよび陰極1bが、網状、繊維状、多孔質状など、水が通過または浸透できる構造でもよい。液中溶存酸素は、陰極1bに担持されたレドックスポリマーに接触することにより活性酸素となる。

【0023】レドックスポリマーを電極に担持する方法は、特に制限されず公知の方法を用いることができる。例えば、電極に直接電解重合する方法、レドックスポリマーの粉末を他の材料と混合して電極に塗布接着する方法などがある。

【0024】陽極は、導電性があり耐腐食性があれば、特にその形成材料は制限されない。例えば、白金を担持したチタン、フェライト、カーボン繊維、ステンレス鋼などが好ましく用いられる。また、陽極の形態は、板

状、繊維状、網状など何れでも良くその形態は制限されない。

【0025】陰極の形成材料は、陽極のような耐腐食性は必要とせず、カーボン繊維や通常の金属が用いられる。陰極の形態は、前述のように、繊維状、網状、多孔質フィルム状など水が通過若しくは浸透するものであれば良い。

【0026】なお、本発明の装置では、溶存酸素を電気分解することにより酸素を還元し活性酸素を発生させるものではなく、ポリアニリンが溶存酸素と接触して活性酸素を発生する。すなわち、レドックスポリマーは、液中に溶解している酸素を還元することによって酸化される。その酸化されたレドックスポリマーを元の還元状態に保つために、本発明の装置では、複合電極に微弱電流を流すのである。したがって、本発明において、電気分解に通常必要なイオン電解質、酸あるいはアルカリなどの添加は必ずしも必要でない。

【0027】陽極と陰極の間の距離は、短いほどよいが、短かすぎると陽極と陰極が接触してショートしやすくなる可能性があり、また、遠すぎると、液中に発生する活性酸素の濃度が小さくなったり、装置が大きくなる等の問題が生じるおそれがある。したがって、両電極間の距離は、通常、0.0005mm～5mmの範囲、好ましくは0.05mm～1mmの範囲である。したがって、スペーサーの厚みは、これらの範囲となる。なお、複合電極の大きさは、その用途により適宜決定されるが、通常、陽極の厚み約1mm、陰極の厚み約0.5mmであり、複合電極全体の大きさは、例えば、板状の場合、縦1～10000mm、横1～10000mm、厚み1～5mmの範囲である。

【0028】本発明において、レドックスポリマーを還元するために流す電流は、特に制限されず、酸化したレドックスポリマーを還元でき、かつ水等が電気分解されない範囲であることが好ましい。例えば、ポリアニリンの場合、還元電流密度（絶対値）は、通常、0.01～100mA・cm²である。この程度の電流であれば、水等が電気分解されることにより生じる有毒ガスの危険性は無視できる範囲となる。なお、前記還元電流密度の設定は、例えば、陰極の形状は織布であれば、その織布の表面積を用いる。

【0029】前記スペーサーは、水浸透性または水透過性であれば特に制限されず、不織布、紙、孔のあいたフィルム、織物、網などが用いられる。また、前記スペーサーは、耐腐食性であることが好ましく、その素材は、プラスチック、耐腐食性金属等が使用できる。具体的には、合成繊維製不織布、多孔質フィルム、電池用隔膜、イオン交換膜などが使用できる。

【0030】本発明の装置において、複合電極が複数個あり、水が電極と平行に流れる場合、複合電極相互の距離は、水の流れが十分に確保できるようにする必要があ

るが、装置をコンパクトにする必要もある。このため、水が電極と平行に流れる場合の複合電極相互の距離は、通常、1～50mmの範囲、好ましくは1～20mmの範囲である。また、液中溶存酸素とレドックスポリマーとがよく接触するために、液に乱流を起こすことが好ましい。

【0031】つぎに、図3から図10に本発明の装置の例を示す。

【0032】図3には、複数の板状複合電極1が、ケース2aに収納されたカートリッジ型の装置2の例を示す。なお、図示していないが、このカートリッジ型の装置は接続端子を備え、電源に接続されている。また、この装置では、必要な活性酸素量に応じ、カートリッジを増減すればよい。液体をカートリッジの上下方向に流す場合は、同図に示すように、カートリッジ上下面に開口を設け、かつ複合電極相互の間に一定の空間を設ける必要があり、カートリッジ横方向に流す場合は、カートリッジ両側面に開口を設け、かつ複合電極相互の間に一定の空間を設ける必要がある。

【0033】図4には、複数の板状複合電極1を円柱状支持体3の側面に放射状に取り付けた装置の例を示す。

【0034】図5には、帯状の複合電極を巻回した状態を示す。なお、同図において、図1と同一部分には同一符号を付している。このように、巻回した状態にすれば、装置をコンパクトにしても液中溶存酸素との接触面積を広くとることができ、活性酸素の発生効率を向上させることができる。

【0035】図6に示す装置は、図2において示したカートリッジ型の装置2の下側に、気泡発生装置3を取り付けたものである。気泡としては、空気、酸素、酸素富化空気が好ましい。気泡発生装置は特に制限するものではなく、例えば、ポンプを用い多孔質体（例えば、中空糸モジュール、スポンジ）から空気を吐出させる構造のものがあげられる。気泡発生の程度は、例えば、ポンプによる圧縮圧で調製することができる。

【0036】図7には、図4に示す装置に液攪拌装置を取り付けた装置の例を示す。同図において、1は複合電極であり、3aが円柱状支持体である、そして、この支持体3aの下側に、攪拌羽根4が設置され、この攪拌羽根4は、前記支持体3aの軸方向中心を貫通する軸棒によって支持されており、この軸棒はモーター（図示せず）と連結している。

【0037】図8には、図3に示すカートリッジ型装置2の下側に、液攪拌装置4および気泡発生装置5を取り付けたものである。これら液攪拌装置および気泡発生装置の基本構成は、図6および図7に示す装置と同様である。これら両装置の併用により、さらにレドックスポリマーと液中溶存酸素との接触効率を高めることが可能となる。

【0038】図9には、図4に示す装置を、液中若しく

は液上で移動可能にしたものである。すなわち、この装置は、円柱状支持体 3 の側面に放射状に板状複合電極 1 が取り付けられた装置において、舵 8 を円柱状支持体 3 に軸棒 7 で連結し、前記舵 8 の後部にスクリュー 9 を取り付けられたものである。スクリュー 9 はモーター（図示せず）と連結している。この装置の可動電源として太陽電池を用いれば、例えば池や湖等の広い水環境において活性酸素を発生することができ、有害藻類等の発育などを抑制することが可能となる。

【0039】図 10 には、板状複合電極 11 に多数の厚み方向貫通孔を設けた装置の例を示す。この複合電極では、液を板厚方向（複合電極に対し垂直方向）に流すことができるため、複合電極相互の距離を短くすることができるか、若しくは複合電極相互を密着させることができる。図示のように、複合電極 11 の下側に気泡発生装置を設けてもよく、複合電極 11 の上側に、殺菌対象物を配置することにより、活性酸素による効果的な殺菌が可能となる。前記貫通孔の孔径は、特に制限されず、複合電極が板状の場合は、通常、1～10mm の範囲であり、貫通孔の個数は、多い程良い。なお、この図では、貫通孔を設けた構造を示したが、本発明はこれに限定されず、網状、繊維状等の構造の複合電極でもよい。

【0040】本発明に用いられる液体は、酸素が溶存できるものであれば特に制限されず、純水、沼の水、湖水、海水、工場排水、一般排水、洗浄水、水道水、井戸水、わき水などの水があげられる。また、生理食塩水、緩衝溶液などの電解質やそのたの可溶性物質を含む水でもよい。さらに、水以外にも、酸素を溶存するものであれば、水以外の液体、例えば、アルコール類、エーテル類、窒素あるいは硫黄含有化合物なども、使用可能である。

【0041】活性酸素の含量を増やす方法としては、空気または酸素含有量の多い気体を複合電極表面にばっきする方法、陰極表面に水の乱流を起こさせる方法、水を繰り返しレドックスポリマーと接触させる方法等がある。

【0042】

【実施例】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0043】（実施例 1）図 1 に示した板状複合電極を作製した。すなわち、まず、表面に 1.5 μm の厚さの白金薄膜をつけたチタン板（60mm×100mm）を、厚み 200 μm の電池用隔膜（ユミクロン、湯浅電池社製）で覆った。他方、その両面にポリアニリンを薄く重合したカーボン繊維の平織りクロス 2 枚（面積 160 cm²、目付量：0.02 g/cm²）を準備した。そして、このクロスを前記電池用隔膜で覆われたチタン板の両面に密着させた。そして、前記チタン板を陽極とし、カーボンクロスを陰極として、それぞれ電源に接続し、目的とする複合電極を得た。

【0044】この複合電極を、500ml の水道水を入れたビーカーに設置し、水を攪拌しながら、ポリアニリン薄膜を重合したカーボン繊維に定電位または定電流を 30 分間与えた。生成したスーパーオキシドの量は、その不均化反応により生成する過酸化水素の濃度として測定した。この濃度は生成したスーパーオキシドの積算量に相当する。定電位の条件で得られた電位と過酸化水素濃度との関係を図 11 のグラフに示し、定電流の条件で得られた電流値と過酸化水素濃度との関係を図 12 のグラフに示す。なお、過酸化水素の濃度測定は、電気化学的方法である常法により行った。また、図 11 において、SCE とは、標準カロメロ電極の意味である。

【0045】さらに、電池用隔膜の代わりにセレミオン（旭ガラス社製）などのイオン交換樹脂膜を用いて複合電極を作製し、同様の実験を行った。その結果、同様の結果を得た。

【0046】また、水道水に代えて、純水（ムトーエンジニアリング社製の蒸留水製造装置ハイピュアー HP S-15 で得られた純水）を用いた以外は、前記実施例 1 と同じ複合電極を用いて同様に実験を行った結果、同様の結果が得られた。

【0047】前記実施例 1 で作製した複合電極 3 個を、藻類が繁殖した 10 リットルの水槽（藻類密度 20 g/リットル）に入れ、-50mA の通電条件で殺菌実験を行なった。その結果、10 時間後には完全に藻類が死滅した。

【0048】（比較例 1）電池用隔膜に代えて厚さ 10 mm のスペーサー（ポリ塩化ビニル）を用いた以外は、実施例 1 と同じ複合電極を作製し、これを用いて実施例 1 と同じ実験を行った。その結果、発生した過酸化水素濃度は 0.1 ppm 以下であった。

【0049】（実施例 2）チタン/白金板（140mm×30mm）、電池用隔膜（実施例 1 と同じもの）およびポリアニリンを重合させたカーボンクロス（140mm×30mm）を用い実施例 1 と同じ方法で曲線形状の複合電極を作製した。これを、内容積 70ml のスチロールネジ瓶に設置した。この瓶に、Enterococcus sp および St. aureus (MRSA) の 2 種類の菌（合計菌量：42×10⁶）を含む生理食塩水 50ml を入れ、前記複合電極に通電（条件 -5mA）しながら 5 分攪拌した。その後、この生理食塩水の一部を採取し、これを、ミュラーヒンド培地を用い滅菌ガーゼに一定量塗布して培養試験した結果、前記 Enterococcus sp および St. aureus (MRSA) の何れの菌も消滅していた。

【0050】（実施例 3）日本カーボン社製の球状カーボンマイクロビーズ（粒計 10～30 μm）に奈良機械製作所社製ハイブルダイザーを用いてポリアニリン粉末を被覆して複合粒子を作製した。この複合粒子をエポキシ樹脂中に体積濃度 40% になるように均一に分散さ

せ、これを金網に塗布し、この金網 2 枚を陰極とした。他方、スプレーとして厚さ 5 0 μm のポリエステルフィルムを用いた。また、陽極としては、表面に白金薄膜をつけたチタン板 (6 0 mm × 1 0 0 mm、東邦テック社製) を用いた。そして、陽極の両側に前記スプレーを介して前記金網 (陰極) を配置して複合電極を作製した。

【 0 0 5 1 】この複合電極を、3 0 0 ml の水道水の入ったビーカーに入れ、攪拌しながら - 0 . 4 V の電圧を 3 0 分間かけた。その結果、過酸化水素濃度は 1 . 2 p p m であった。

【 0 0 5 2 】つぎに、このビーカーに、食品工業 (乳業) の工場排水 1 ml を加え 1 0 分間攪拌した。そして、ビーカーの水をサンプリングして培養し、コロニー数測定法で菌数を測定した結果、コロニーは存在せず、完全に殺菌されていることが確認された。なお、前記複合電極を用いない他は、この実施例と同様の操作をした水をサンプリングし、コロニー測定法により菌数を測定した結果、3 0 0 0 0 個のコロニーを確認した。

【 0 0 5 3 】 (実施例 4) 透析用セルロースからなる直径 1 5 0 μm の中空糸に直径 1 3 0 μm の白金線を通した。この中空糸の外側に、ポリアニリンと炭素粉末との 6 : 4 の混合物 (重量比) をエポキシ樹脂を用いてコーティングし、複合電極を作製し、これを活性酸素発生装置とした。この装置において、白金線が陽極であり、炭素粉末が陰極であり、中空糸がスプレーとなる。この装置は、カテーテル中に装着することにより、血管中または体内に入れることができ、直接患部を殺菌する用途に用いることができる。また、前記中空糸を用いた複合電極は、複数個束ねて活性酸素発生装置とすることもできる。

【 0 0 5 4 】 (実施例 5) 実施例 1 または 2 で用いた複合電極を 1 0 枚並列に並べたカートリッジを製作し、このカートリッジの下側に気泡発生装置を取り付けて、図 6 に示すような活性酸素発生装置を作製した。なお、気泡発生装置は、ポリオレフィン中空糸モジュール (大日本インキ化学工業社製) と空気ポンプとを用いたもので

(表 1)

回転数 (r p m)	0	3 0 0	5 0 0	1 0 0 0
H ₂ O ₂ 濃度	0 . 5	1 . 5	2	3

【 0 0 6 2 】前記表 1 の結果から、水の攪拌により過酸化水素発生量が多くなり、活性酸素が安定して発生することが認められた。

【 0 0 6 3 】 (実施例 9) 図 9 に示すように、実施例 6 の装置にスクリュウと舵を取付けた。なお、電源は太陽電池を用いた。

【 0 0 6 4 】この装置を用い、ゴルフ場の池の藻類の殺藻を行なった。その結果、特別な外部電力を必要とせず効果的に殺藻を行うことができた。

あり、前記モジュールに圧搾空気 (7 a t m / c m²) を送り、モジュール側面から気泡を発生させた。

【 0 0 5 5 】この装置の純水中での活性酸素発生量 (過酸化水素濃度) を測定した。なお、この時の通電条件は - 7 0 m A である。これらの結果、過酸化水素の発生量は、ポリアニリン膜付着面の単位面積に依存することが確認された。

【 0 0 5 6 】 (実施例 6) 実施例 1 で用いた複合電極 8 枚を円柱状支持体の側面に取付けて、活性酸素発生装置を作製した (図 4 参照) 。

【 0 0 5 7 】この装置の純水中での活性酸素発生量 (過酸化水素濃度) を測定した。なお、この時の通電条件は - 1 6 m A である。これらの結果、過酸化水素の発生量は、ポリアニリン膜付着面の単位面積に依存することが確認された。

【 0 0 5 8 】 (実施例 7) 活性酸素の発生量に影響を及ぼす因子の一つとして、水中溶存酸素濃度がある。これについて検討するため、実施例 5 で作製した装置において、気泡発生装置から、通常の空気、酸素富化空気 (酸素濃度 : 2 5 ~ 3 0 体積 %) 、酸素の気泡を発生させた。このときのポンプ圧力は 7 a t m / c m² である。それぞれの条件における過酸化水素濃度は、酸素濃度の増加に比例して増加した。

【 0 0 5 9 】上記結果から、通常空気、濃縮した酸素富化空気、酸素ガスの順に過酸化水素濃度が増加したことがわかる。特に、酸素ガスを吹き込んだものについては通常空気に比べると 2 倍以上の過酸化水素濃度が得られた。

【 0 0 6 0 】 (実施例 8) 実施例 5 の装置において 8 0 m A の電流を流し、水 (5 0 リットル) の攪拌と活性酸素発生量との関係を調べた。水の攪拌は、実施例 5 の装置に攪拌機を取り付けた (図 8 参照) 場合と、マグネティックスターラーを用いた場合の 2 通りで行った。攪拌の程度は、数百 ~ 千 r p m の回転である。この結果を下記の表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

【 0 0 6 5 】 (実施例 1 0) 陰極として、実施例 1 で作製したポリアニリンを薄く重合したカーボン繊維の平織リクロス、スプレーとして、厚み 0 . 2 mm のガラスクロス、陽極として、チタンラス (網状チタン) を、それぞれ用いた。そして、1 0 枚の前記陰極と、前記スプレーと、前記陽極とを重ね、液体が通過可能な複合電極を作製し、これを活性酸素発生装置とした。なお、この複合電極では、図 2 (B) または図 1 0 に示すような貫通孔は有していない。そして、図 1 0 に示すよ

うに、容器の底に、実施例 5 で用いた気泡発生装置を設置し、この上に前記装置を設置した。そして、容器を生理食塩水で満たし、前記装置の上側に手術の処置器具（メス、ハサミ、鉗子）を置いて、80 mA の定電流、空気流速 10 リットル / 分の条件で殺菌を行った。その結果、緑膿菌、セラチア、MRSA について、実施例 2 と同様の方法により殺菌効果を調べたところ、浸漬後 30 分以内で殺菌されたことが認められた。

【0066】（実施例 11）実施例 1 で作製した複合電極に過酸化水素センサー（ H_2O_2 電極、エイブル社製）を取り付けることにより、生成する過酸化水素濃度を制御できるようにした。この結果、この装置では、過酸化水素濃度を 0.02 ~ 5 ppm までの範囲で任意に制御できた。

【0067】

【発明の効果】以上のように、本発明の活性酸素発生装置は、活性酸素を連続的に効率良く発生させることが可能な装置であり、しかもコンパクト化することができる。したがって、本発明の装置により、安全に低コストで殺菌や殺藻を行うことができるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の装置における活性酸素発生原理を示す説明図である。

【図 2】（A）および（B）は、本発明の装置の一実施例を示す斜視図である。

【図 3】本発明の装置のその他の実施例を示す斜視図である。

【図 4】本発明の装置のさらにその他の実施例を示す斜視図である。

【図 5】本発明の装置のさらにその他の実施例を示す斜視図である。

【図 6】本発明の装置のさらにその他の実施例を示す斜視図である。

【図 7】本発明の装置のさらにその他の実施例を示す斜視図である。

【図 8】本発明の装置のさらにその他の実施例を示す斜視図である。

【図 9】本発明の装置のさらにその他の実施例を示す斜視図である。

【図 10】本発明の装置のさらにその他の実施例を示す斜視図である。

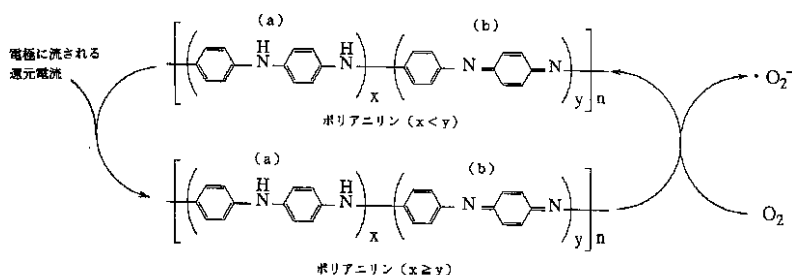
【図 11】、本発明の実施例における定電位の条件で得られた電位と過酸化水素濃度との関係を示すグラフである。

【図 12】本発明の実施例における定電流の条件で得られた電流値と過酸化水素濃度との関係を示すグラフである。

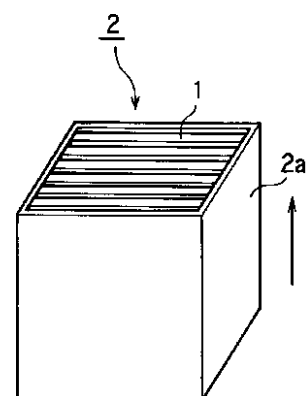
【符号の説明】

- 1 複合電極
- 1 a 陽極
- 1 b 陰極
- 1 c スペース
- 1 d、1 e 端子

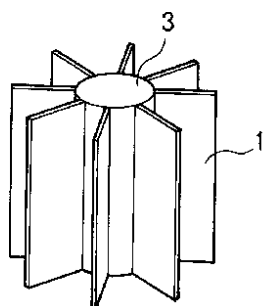
【図 1】



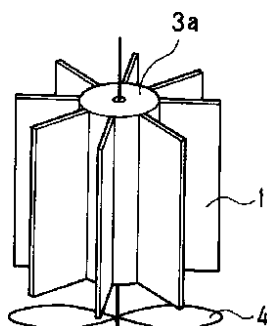
【図 3】



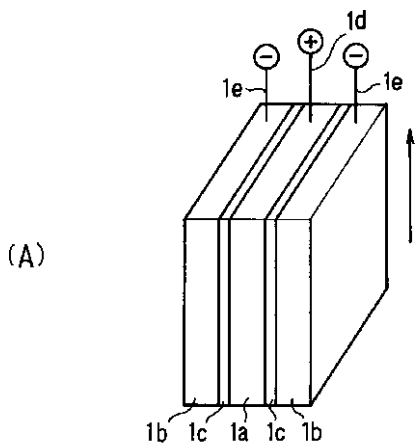
【図 4】



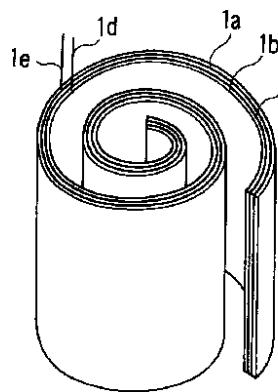
【図 7】



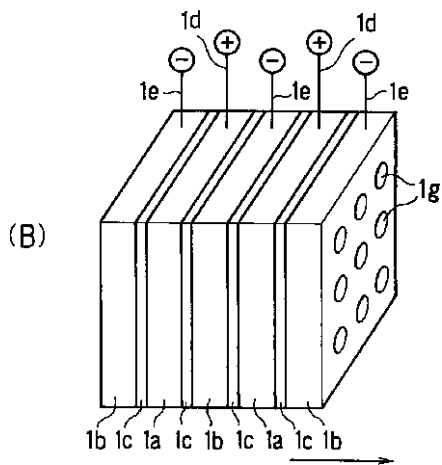
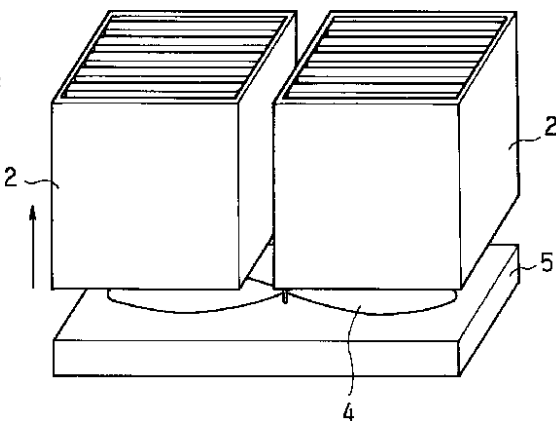
【図 2】



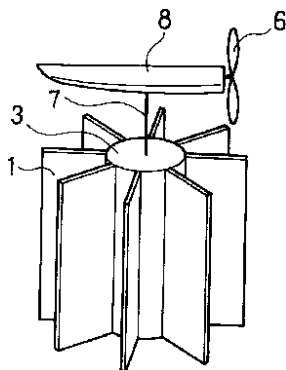
【図 5】



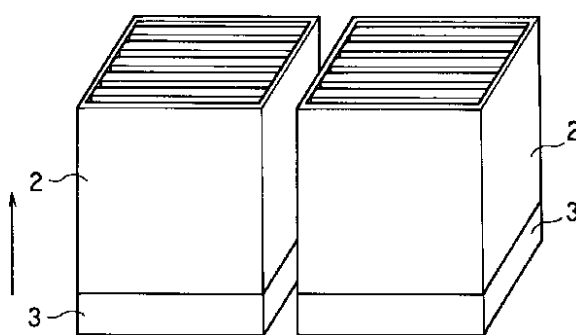
【図 8】



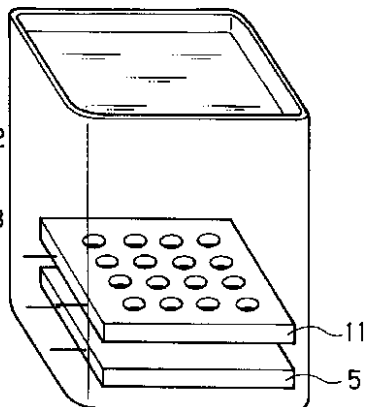
【図 9】



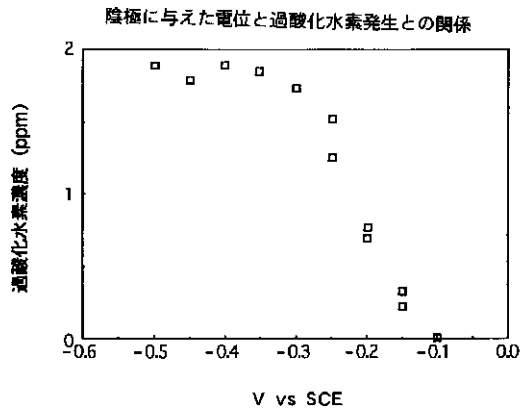
【図 6】



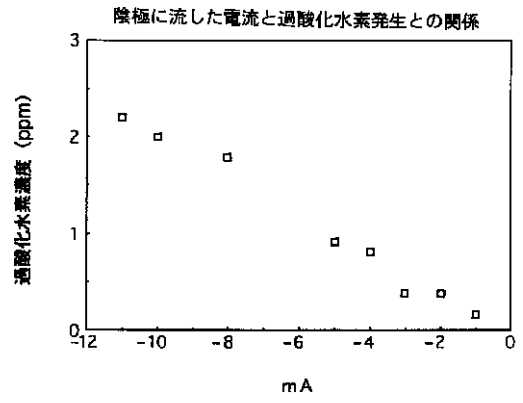
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
C 2 5 B 1/02

識別記号

F I
C 2 5 B 1/02