

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 1 区分

【発行日】平成22年1月7日(2010.1.7)

【公開番号】特開2008-119618(P2008-119618A)

【公開日】平成20年5月29日(2008.5.29)

【年通号数】公開・登録公報2008-021

【出願番号】特願2006-307372(P2006-307372)

【国際特許分類】

B 0 1 D 53/38 (2006.01)

B 0 1 D 46/42 (2006.01)

B 0 1 D 53/94 (2006.01)

F 0 1 N 3/02 (2006.01)

F 0 1 N 3/08 (2006.01)

B 0 1 D 53/56 (2006.01)

B 0 1 D 53/74 (2006.01)

B 0 3 C 3/40 (2006.01)

【F I】

B 0 1 D 53/34 1 1 5

B 0 1 D 46/42 Z A B B

B 0 1 D 53/36 1 0 4 A

F 0 1 N 3/02 3 0 1 F

F 0 1 N 3/08 C

B 0 1 D 53/34 1 2 9 C

B 0 3 C 3/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成21年11月12日(2009.11.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン導電性を有して一面側に酸素イオンを与え得る固体電解質と、この固体電解質の一面側と他面側とにそれぞれ設けられた第 1 電極と第 2 電極と、を有する浄化構造体を備え、

前記浄化構造体は、燃焼器から排出される未燃焼微粒子を含む排出ガスを前記第 1 電極側から前記第 2 電極側へ通すことによって当該微粒子を当該第 1 電極側に捕集することができる多孔質であり、前記第 1 電極側は、捕集した前記微粒子を、前記固体電解質によって当該第 1 電極側へ与えられた酸素イオンにより酸化させる酸化部であり、

前記浄化構造体は、当該浄化構造体の機械的強度を高めるための支持体を更に有していることを特徴とする浄化装置。

【請求項 2】

前記支持体は、前記第 1 電極又は前記第 2 電極と積層した状態で設けられており、前記支持体は、前記排出ガスを通すことができる網構造又は多孔質構造である請求項 1 に記載の浄化装置。

【請求項 3】

前記第 1 電極と第 2 電極との内の少なくとも一方は前記固体電解質と同じ素材を含んで

いる請求項 1 又は 2 に記載の浄化装置。

【請求項 4】

前記第 1 電極は銀を含んでいる請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の浄化装置。

【請求項 5】

イオン導電性を有して一面側に酸素イオンを与え得る固体電解質と、この固体電解質の一面側と他面側にそれぞれ設けられた第 1 電極と第 2 電極と、機械的強度を高めるための多孔質からなる支持体と、を有する浄化構造体の製造方法であって、

前記支持体の一面側に電解質スラリーを被覆し、これを焼成して前記支持体上に固体電解質を得て、多孔質である前記支持体の他面側から電極スラリーを前記固体電解質の裏面まで浸透させ、かつ、当該固体電解質の表面に電極スラリーを被覆し、これを焼成して前記固体電解質の両面に電極を得ることを特徴とする浄化構造体の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】浄化装置及び浄化構造体の製造方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、燃焼器から排出される未燃焼微粒子（ディーゼル微粒子）や窒素酸化物の浄化を行う浄化装置及びこの浄化装置に利用される浄化構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、国民の生活や企業活動を支えている物流の主役は、トラックによる輸送とされており、トラックは経済活動にとって不可欠なものとなっている。トラックの動力となるディーゼルエンジンは他の熱機関に比べて熱効率が高く、省エネルギーや地球温暖化に有効である。しかしディーゼルエンジンは窒素酸化物（ NO_x ）や微粒子状物質（PM）といった大気汚染物質を大量に排出しており、環境問題においてトラックが少なからず影響を与えている。そこで、環境負荷の小さいディーゼルエンジン及びその周辺機器を普及させ、経済活動を維持し、さらに発展させていく取り組みが必要とされている。

【0003】

現在、ディーゼルエンジンから排出される NO_x や PM を浄化する浄化方法として知られるものに、フィルターを用いる PM 浄化方法や触媒による NO_x 浄化方法がある。

また、固体電解質を用いた排出ガス浄化システムとして、固体電解質の両面に触媒を含む電極を積層し、その固体電解質のカソード側に窒素酸化物を含む燃焼ガスを供給し、窒素酸化物の分解過程で生じる活性酸素を、固体電解質を通して強制的に排除することにより、窒素酸化物の分解除去を可能とする方法がある（例えば特許文献 1）。しかし、これは PM を浄化するものではない。

【0004】

【特許文献 1】特開平 9 - 299748 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来の PM 浄化方法はフィルターに堆積した微粒子をいかにして除去し、再生させるかが課題である。連続再生型システムの 1 つである連続再生式トラップは排出ガス中の NO を NO_2 に酸化させ、この NO_2 によりフィルターに捕集した微粒子を酸化させるものがある。しかし、排出ガス温度が 250 に達しない場合は微粒子の酸化が起こらないほか、別途 NO の浄化装置が必要となる。また、DPNR（Diesel Particulate - NO_x Reduction system）は多孔質セラミックフィルターに N

NO_x吸蔵還元触媒を担持させたものであり、NO_x吸蔵時に生成する酸素ラジカルによりPMを酸化させ、定期的かつ瞬間的に燃料噴射量を増加させ、その際に排出されるCO、HCにより吸着させたNO_xを還元する方法がある。しかし、この方法は繊細かつ正確な燃料噴射制御が求められ、耐久性悪化、コスト高、燃費の悪化等の問題点を有している。

さらに、今後制定されるディーゼルエンジンの排出ガス基準を満たすためには、従来知られている浄化方法では不十分である。

【0006】

この発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、排出ガスの浄化が可能であり、効率良く浄化が行われる浄化装置及びこの浄化装置に利用される浄化構造体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の浄化装置は、イオン導電性を有して一面側に酸素イオンを与え得る固体電解質と、この固体電解質の一面側と他面側とにそれぞれ設けられた第1電極と第2電極とを有する浄化構造体を備え、前記浄化構造体は、燃焼器から排出される未燃焼微粒子を含む排出ガスを前記第1電極側から前記第2電極側へ通すことによって当該微粒子を当該第1電極側に捕集することができる多孔質であり、前記第1電極側は、捕集した前記微粒子を、前記固体電解質によって当該第1電極側へ与えられた酸素イオンにより酸化させる酸化部であり、前記浄化構造体は、当該浄化構造体の機械的強度を高めるための支持体を更に有していることを特徴としている。

この構成によれば、浄化構造体が多孔質であるため、未燃焼微粒子を含む排出ガスをこの浄化構造体に通すことによって、当該微粒子を第1電極側に捕集することができる（フィルタリングすることができる）。そして、第1電極側において、捕集した前記微粒子中の固形炭素質微粒子を、固体電解質によって与えられた酸素イオンにより酸化させて炭素酸化物とすることができる。

また、支持体により浄化構造体の機械的強度を高めることができるため、浄化構造体を構成する他の部材である電極や固体電解質の厚さを薄くできる。すなわち、浄化構造体の機械的強度を高めるために電極や固体電解質を厚くする必要がない。このため、排出ガスが電極や固体電解質を透過する際の抵抗を低減でき、また、固体電解質を薄くすることから、小さい印加電圧により酸素イオンを導電することができる。

【0008】

また、この浄化装置において、前記支持体は、前記第1電極又は前記第2電極と積層した状態で設けられており、前記支持体は、前記排出ガスを通すことができる網構造又は多孔質構造であるのが好ましい。

これにより、浄化構造体に支持体を一体として含めることができ、浄化構造体の機械的強度が高まる。そして、支持体は網構造又は多孔質構造であるため、排出ガスを透過させることができ、支持体の存在によって排出ガス中の固形炭素質微粒子と窒素酸化物との同時浄化を妨げることがない。

【0009】

前記浄化装置において、前記第1電極と第2電極との内の少なくとも一方は前記固体電解質と同じ素材を含んでいるのが好ましい。これによれば、分解反応は電極と固体電解質との界面で生じるため、電極材料に固体電解質材料を混合させることで反応活性点を増やすことができ、排出ガス中の成分の分解を促進できる。

【0010】

さらに、前記第1電極は銀を含んでいるのが好ましい。これによれば、銀は酸素吸着能を有するため、第1電極において固形炭素質微粒子を酸化させる（分解する）活性点が多数存在することとなる。これにより、固形炭素質微粒子の酸化に、酸素イオンを効率よく用いることができ、高い分解率を得ることができる。

【0011】

また、本発明の浄化構造体の製造方法は、イオン導電性を有して一面側に酸素イオンを

与え得る固体電解質と、この固体電解質の一面側と他面側にそれぞれ設けられた第 1 電極と第 2 電極と、機械的強度を高めるための多孔質からなる支持体と、を有する浄化構造体の製造方法であって、前記支持体の一面側に電解質スラリーを被覆し、これを焼成して前記支持体上に固体電解質を得て、多孔質である前記支持体の他面側から電極スラリーを前記固体電解質の裏面まで浸透させ、かつ、当該固体電解質の表面に電極スラリーを被覆し、これを焼成して前記固体電解質の両面に電極を得る。

これによれば、先に固体電解質を焼成してから、電極を焼成する製造方法であるため、電極の材料の融点と固体電解質の焼成温度よりも低い場合に効果的である。つまり、固体電解質を焼成するための高い温度で、当該固体電解質と電極とを同時に焼成すると、電極を構成する金属が凝集してしまうおそれがあるが、この製造方法によればこれを防止できる。

【発明の効果】

【0012】

以上のように本発明によれば、微小なエネルギーの注入により効率的にディーゼル微粒子の酸化、窒素酸化物の還元、これら同時の処理を行うことが可能であり、高いレベルでの排出ガスの浄化を達成できる。従って、この浄化装置、浄化方法、排出ガス浄化システムをディーゼル機関の排出ガスの浄化に適用すれば、ディーゼル機関の高い熱効率を維持させたまま排気の浄化が可能となり、環境保護に役立つことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、この発明の実施の形態について添付図面を参照しながら詳述する。

図 1 はこの発明の実施の一形態に係る浄化装置を示すモデル図である。この浄化装置は、例えば排出ガスに含まれるディーゼル微粒子を浄化するためのものであり、ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子（微粒子状物質：Particulate Matter）M を浄化することができる。具体的には、固形炭素質微粒子 M に含まれる炭素を酸化させて浄化を行う装置である。さらにこの装置は、このディーゼル微粒子中の炭化水素質微粒子の処理も行える。図 1 に示している装置は、酸素イオン導電性を有する固体電解質 1 と、この固体電解質 1 の両面間に電圧を印加させる印加手段 2 とを備えている。

【0014】

図 1 に示す固体電解質 1 はパネル状であり、その一面 10 に第 1 電極 3 を積層させ、その他面 11 に第 2 電極 4 を積層させている。固体電解質 1 は例えば燃料電池に用いられているものが適用でき、固体電解質 1 の両端側に電位差を与えることで酸素イオンを移動させることができる。また、第 1 電極 3、第 2 電極 4 は通常電極として用いられる材質が利用され、板状としているが、第 1 電極 3 および第 2 の電極 4 のいずれも気体（酸素）の透過性を有するよう多孔質電極としている。

【0015】

印加手段 2 は通常用いられている直流電源とすることができ、電圧を可変とするものが好ましい。印加手段 2 は、固体電解質 1 の一面 10 側に設けた第 1 電極 3 がアノードとなり、他面 11 側に設けた第 2 電極 4 がカソードとなるよう固体電解質 1 の両面間に電圧を印加させる。印加手段 2 により印加される電圧は固体電解質 1 の電気特性、及び雰囲気温度により設定される。例えばイットリウム安定化ジルコニアの場合、雰囲気温度 350 のもと 10 ボルト以下である。

【0016】

この浄化装置は例えばディーゼル機関から排出される排出ガスを流すための排気流路（図示せず）に設けることができ、固体電解質 1 の一面 10 側がこの排気流路内に面するよう設けられ、この一面 10 側が排出ガス側 G となる。そして、固体電解質 1 の他面 11 側が大気側（大気開放側）A に面するよう固体電解質 1 は設けられる。固体電解質 1 のアノード側となる一面 10 側にはディーゼル微粒子を堆積させる堆積面 12 が形成されており、図 1 においては第 1 電極 3 の外面が堆積面 12 となる。なお、第 1 電極 3 の外面とは固体電解質 1 との接面の反対側の面である。

【 0 0 1 7 】

そして、この浄化装置による浄化方法は、固体電解質 1 の一面 1 0 側の堆積面 1 2 にディーゼル微粒子を堆積させ、印加手段 2 により所定の電圧を固体電解質 1 の両面間に印加させることにより、カソード側からアノード側へ酸素イオンを供給させる。そして、この酸素イオンによりアノード側の堆積面 1 2 に存在するディーゼル微粒子を酸化させることにより行われる。つまり、カソード側である大気側 A に含まれる酸素をアノード側である排出ガス側 G へ酸素イオンとして供給する。これにより、ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M に含まれる炭素が一酸化炭素、二酸化炭素に連続的に酸化 ($C + O_2 \rightarrow CO_2$ 、 $2C + O_2 \rightarrow 2CO$) され、固形炭素質微粒子 M が浄化 (分解) される。なお、固体電解質 1 中の矢印は酸素イオンの移動方向を示している。

【 0 0 1 8 】

以上のように、酸素イオン導電性を有する固体電解質 1 と、この固体電解質 1 のうちディーゼル微粒子が堆積される一面側がアノード側となるよう当該固体電解質 1 の両面間に電圧を印加させる印加手段 2 とを備えた浄化装置によれば、固体電解質 1 の両面間に印加手段 2 により電圧を印加させることで、酸素イオンをカソード側からアノード側へ固体電解質 1 を通して供給させることができ、アノード側に堆積させたディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M を酸化させて炭素酸化物とすることができる。例えば、固体電解質 1 のカソード側の面を大気側 (大気開放側) とし、アノード側の固体電解質 1 の面を、ディーゼル微粒子を含む排出ガス側とすることにより排出ガスの浄化を行うことができる。

【 0 0 1 9 】

図 2 に示す浄化装置は、図 1 の浄化装置の第 1 電極 3 を省略したものであり、その他の構成は同様である。つまり、固体電解質 1 の他面 1 1 側にのみカソード側とされる電極 4 が設けられている。この浄化装置はディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M が導電性を有することを利用したものであり、固体電解質 1 の一面 1 0 を直接、ディーゼル微粒子に含まれる固形炭素質微粒子 M の堆積面 1 2 としたものである。そして、一定量のディーゼル微粒子 (固形炭素質微粒子 M) が固体電解質 1 の一面 1 0 に堆積し印加手段 2 により通電が開始されることにより、大気側 A のカソード側から排出ガス側 G のアノード側へ酸素イオンの供給が行われる。

【 0 0 2 0 】

つまり、この浄化装置は、印加手段 2 と接続されるリード線 1 3 が固体電解質 1 の一面 1 0 側に接続されている。そして、固体電解質 1 の一面 1 0 側にディーゼル微粒子が堆積し、堆積したディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M とリード線 1 3 とが接触すると、印加手段 2 により電圧の印加が開始されて、固形炭素質微粒子 M 自体をアノードとし、通電がされる。これにより固体電解質 1 の両面間に所定の電位差を生じさせ酸素イオンの供給が行われる。つまり、一定量のディーゼル微粒子が堆積面 1 2 に堆積すると、その浄化が自動的に開始される。そして、前記リード線 1 3 は固体電解質 1 の一面 1 0 側にリング状や網目状等に設けられている。これにより固体電解質 1 の一面 1 0 側の堆積面 1 2 に部分的に堆積したディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M が、このリード線 1 3 に接触すると、浄化される。

【 0 0 2 1 】

このように、固体電解質 1 の他面側にカソード側とされる電極が設けられ、固体電解質 1 の一面側にディーゼル微粒子が堆積すると当該ディーゼル微粒子に印加手段 2 により通電がされて当該ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M 自体をアノードとさせる構成とすることにより、固体電解質 1 の一面側に一定量のディーゼル微粒子が堆積すると、ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M は導電性を有するため、通電が開始されてカソード側から酸素イオンの供給が開始される。これにより、固体電解質 1 の一面側の固形炭素質微粒子 M を含むディーゼル微粒子の浄化が自動的に開始される。従って、固体電解質 1 のアノード側とされる面に電極を不要とできコストダウンが可能となる。さらに、ディーゼル微粒子が一定量堆積した状態となって浄化が必要な際に自動的に通電がされるためランニングコストの低減が図れる。

【 0 0 2 2 】

図 3 に示す浄化装置は、図 1 (図 2) に示した浄化装置によるディーゼル微粒子の処理と、酸化触媒を用いた窒素酸化物の処理とを同時に連続して行うものである。処理する窒素酸化物はディーゼル微粒子と共に排出ガスに含まれている。この浄化装置は、図 1 に示す浄化装置の固体電解質 1 の一面 1 0 側に吸着材 5 と酸化触媒 6 とを設けたものである。つまり、この装置は、酸素イオン導電性を有する固体電解質 1 と、固体電解質 1 の両面間に電圧を印加させる印加手段 2 と、固体電解質 1 の一面 1 0 側に設けられて窒素酸化物を吸着させる吸着材 5 と、固体電解質 1 の一面 1 0 側に設けられる酸化触媒 6 とを備えている。

【 0 0 2 3 】

固体電解質 1 は図 1 に示すものと同様であり、印加手段 2 は、固体電解質 1 のうちディーゼル微粒子が堆積される一面 1 0 側がアノード側となるよう電圧を印加させるものである。この装置においては、固体電解質 1 の一面 1 0 側に設けられる第 1 電極 3 を、酸化触媒 6 を含む多孔質電極により構成するのがよい。例えば第 1 電極 3 を多孔質とした白金や銀とすることができる。つまり、第 1 電極 3 を酸化触媒 6 として併用している。そして、図 3 において、この第 1 電極 3 (酸化触媒 6) の上に網状に窒素化合物の吸着材 5 を積層させている。なお、吸着材 5 としてはアルカリ土類金属やアルカリ金属とでき、例えばバリウムを含むものとできる。図 3 に示す吸着材 5 は層状に形成されている。

【 0 0 2 4 】

図 3 に示すこの浄化装置による浄化方法は次のとおりである。まず、図 1 (図 2) と同様に、固体電解質 1 の両面間に印加手段 2 により電圧を印加させ、カソード側からアノード側へ酸素イオンを供給する。そして、この酸化イオンにより、固体電解質 1 のアノード側の堆積面 1 2 に存在するディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M を酸化 ($2C + O_2 \rightarrow 2CO$) させて一酸化炭素を含む炭素酸化物とする (矢印 a)。この固形炭素質微粒子 M を有するディーゼル微粒子は排出ガス中に含まれるものであり、固体電解質 1 の一面 1 0 側の堆積面 1 2 に堆積されている。なお、この堆積面 1 2 は酸化触媒 6 を有する第 1 電極 3 の外面及び吸着材 5 の外面となる。

そして、ディーゼル微粒子と共に排出ガス中に含まれる一酸化窒素を固体電解質 1 のアノード側において酸化触媒 6 により酸化 ($NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O^*$) させて二酸化窒素とする (矢印 b - 1 と矢印 b - 2)。この酸化の際に利用される酸素は主に排出ガス中に含まれる酸素である。そして、この二酸化窒素を吸着材 5 に吸着させる。さらに、吸着した二酸化窒素を、固形炭素質微粒子 M を酸化させて得た一酸化炭素によって還元 ($2NO_2 + 4CO \rightarrow N_2 + 4CO_2$) し、二酸化窒素を窒素としかつ一酸化炭素を二酸化炭素とする (矢印 c)。以上のように、排出ガス中に含まれるディーゼル微粒子 (固形炭素質微粒子 M) と窒素酸化物 (一酸化窒素) が窒素と二酸化炭素とに連続的に浄化される。

【 0 0 2 5 】

また、ディーゼル微粒子の堆積面 1 2 に存在する酸化触媒 6 によりディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M の酸化が促進される。また、一酸化窒素が二酸化窒素へ酸化 ($NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O^*$) する際に (矢印 b - 1) 生成される活性酸素 (O^*) により固形炭素質微粒子 M の酸化が促進される。

【 0 0 2 6 】

このように、酸素イオン導電性を有する固体電解質 1 と、この固体電解質 1 のうちディーゼル微粒子が堆積される一面側がアノード側となるよう固体電解質 1 の両面間に電圧を印加させる印加手段 2 と、固体電解質 1 の一面側に設けられて窒素酸化物を吸着させる吸着材 5 と、固体電解質 1 の一面側に設けられた酸化触媒 6 とを備えた構成によれば、固体電解質 1 の両面間に印加手段 2 により電圧を印加することにより、酸素イオンをカソード側からアノード側へ固体電解質 1 を通して供給させることができ、アノード側に堆積させたディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M を酸化させ、一酸化炭素を含む炭素酸化物とすることができる。さらに、酸化触媒 6 により排出ガスに含まれる一酸化窒素を酸化させ

【 0 0 2 7 】

て二酸化窒素とすることができ、さらに、この二酸化窒素を吸着材 5 に吸着させることができる。そして、吸着材 5 に吸着した二酸化窒素を、前記ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M を酸化させて得た一酸化炭素により還元して窒素ガスとし、その一酸化炭素を二酸化炭素とすることができる。従って、ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M と窒素酸化物との両者を同時に浄化させることが可能となる。例えば、固体電解質 1 のカソード側の面を大気側（大気開放側）とし、アノード側の固体電解質 1 の面を、ディーゼル微粒子を含む排出ガス側とすることにより排出ガスの浄化を行うことができる。

【0028】

さらに、この浄化装置の印加手段 2 は、印加電圧の極性を周期的に反転させる切り換え手段を有している。つまり、アノード側であった第 1 電極 3 をカソード側とし、カソード側であった第 2 電極 4 をアノード側に切り換え、この切り換えを連続して行わせている。図 4 は第 1 電極 3 がカソード側とされ第 2 電極 4 がアノード側とされた状態であり、これにより、排出ガス側 G である固体電解質 1 の一面 10 側で発生した活性酸素（ O^{\cdot} ）を強制的に大気側 A である固体電解質 1 の他面 11 側へ戻すよう作用させる。

【0029】

これは、活性酸素により窒素、一酸化窒素が再合成（ $N_2 + 2 O^{\cdot} \rightarrow 2 NO$ 、 $NO + O^{\cdot} \rightarrow NO_2$ ）されるのを抑制するためであり、これによりディーゼル微粒子と一酸化窒素の同時浄化をバランスよく行わせることができる。つまり、吸着材 5 に吸着させた二酸化窒素を還元して窒素に生成したにもかかわらず、この窒素を再度活性酸素により酸化させて窒素酸化物となることを抑制している。この印加手段 2 が有する切り換え手段は電気的な手段により構成させることができ、排出ガス側 G の活性酸素量に応じてその周波数及び切り換え時間を変更可能とさせることができる。

【0030】

このように、印加手段 1 が、印加電圧の極性を周期的に反転させる切り換え手段を有している構成によれば、極性を反転させて固体電解質 1 の他面側（大気側）をアノード側とすることにより、排出ガスに含まれる一酸化窒素を吸着材 5 に吸着させる際に生ずる活性酸素のうち過剰な活性酸素をカソード側へ移動させることができる。これにより、浄化を意図する側となる固体電解質 1 の一面側において、吸着材 5 に吸着させた二酸化窒素を還元して得た前記窒素ガスを、再度活性酸素により窒素酸化物となることを抑えることが可能となる。

【0031】

次に、図 5 はディーゼル機関からの排出ガスの浄化を行う浄化システムを示す模式図であり、この排出ガスにはディーゼル微粒子（固形炭素質微粒子 M）及び窒素酸化物（一酸化窒素）が含まれる。この浄化システムは、ディーゼル機関（ディーゼルエンジン）15 の排気口と接続されて排出ガスを排出させる排気流路 7 と、この排気流路 7 の一部に設けられる排出ガス浄化装置 8 とを備えている。また図 5 に示す排気流路 7 は排気管により構成されており、この排気管の途中に排出ガス浄化装置 8 が有する排出ガス浄化室 16 が設けられている。そして、この排出ガス浄化室 16 の内部に複数の固体電解質 1 が設けられている。固体電解質 1 は図 3 に示すものと同様である。

【0032】

排出ガス浄化装置 8 は制御装置 17 と接続され、制御装置 17 は印加手段 2 及び印加手段 2 の印加電圧の極性を周期的に反転させる前記切り換え手段が設けられており、浄化装置 8 の動作を制御している。さらに浄化装置 8 は帯電装置 18 を有しており、帯電装置 18 は排出ガス中に含まれるディーゼル微粒子を帯電させ、ディーゼル微粒子を固体電解質 1 の堆積面 12（図 3 参照）に堆積させる。

【0033】

この排出ガス浄化装置 8 は、複数の固体電解質 1 を備えており、各固体電解質 1 において、図 3 に示す浄化装置と同様に、固定電解質 1 の一面 10 側に設けられて窒素酸化物を吸着させる吸着材 5 と、固体電解質 1 の一面 10 側に設けられた酸化触媒 6 と、固体電解質 1 の両面間に電圧を印加させる印加手段 2 とを備えている。なお、印加手段 2 は複数の

固体電解質 1 に対して共通化させている。各固体電解質 1 は酸素イオン導電性を有しており、一面 10 側が排気流路 7 からの排出ガスと接触するよう設けられかつ他面 11 側が大気中の酸素と接触するよう設けられる。印加手段 2 は、固体電解質 1 の一面 10 側に設けた第 1 電極 3 をアノード側としてかつ他面 11 側に設けた第 2 電極 4 をカソード側とするように固体電解質 1 の両面間に電圧を印加させている。なお、排出ガス浄化装置 8 が有する固体電解質 1、吸着材 5、酸化触媒 6、印加手段 2 は図 1～図 4 により説明したものと同様であり、例えば、印加手段 2 は印加電圧の極性を周期的に反転させる切り換え手段を有している。

【0034】

図 6 は図 5 の浄化システムが備えている排出ガス浄化装置 8 の要部構成図であり、この浄化装置 8 は複数の固体電解質 1 を有する。図 5 と図 6 において、排気流路 7 に接続させた排出ガス浄化室 16 内に、複数枚（図 6 では 7 枚）の平板パネル状の固体電解質 1 が相互隙間を持って対面状となるよう重ねられて配設されている。なお、固体電解質 1 は交互に裏返されて積層状となり、隣り合う固体電解質 1、1 の一面 10、10 同士又は他面 11、11 同士が対面するよう配設される。そして、各隙間には棒状のスペーサ部材 19 が設けられており、これら複数枚の固体電解質 1 により固体電解質層 20 が形成されている。この固体電解質層 20 が排出ガス浄化室 16 内に設けられている。

【0035】

そして複数枚の固体電解質 20 の各隙間でかつスペーサ部材 19、19 間に排出ガス用流路 21 又は空気用流路 22 が形成される。つまり、固体電解質層 20 の積層方向の一方側（図 6 の下部）から順に、排出ガス用流路 21 と、空気用流路 22 とが交互に形成される。なお、隣り合う固体電解質 1、1 の一面 10、10 間が排出ガス用流路 21 となり、隣り合う固体電解質 1、1 の他面 11、11 間が空気用流路 22 となる。

また、排出ガス用流路 21 を構成する隙間のスペーサ部材 19 の向きと、空気用流路 22 を構成する隙間のスペーサ部材 19 の向きとを、同方向としたり（図示せず）又は所定の角度で向きを変えたりすることができる。図 6 においては、空気用流路 22 を構成する隙間のスペーサ部材 19 が排出ガス用流路 21 のスペーサ部材 19 に対して 90° 向きを変えて設けられている。これにより、排出ガスの流れ方向（矢印 g 方向）に貫通する排出ガス用流路 21 と、排出ガスの流れ方向に直交する方向（矢印 a 方向）に貫通する空気用流路 22 とが交互に形成される。そして、排気流路 7 から流れてきた排出ガスはそのまま直線的に排出ガス用流路 21 に送られ、空気用流路 22 を排出ガス浄化室 16 の外部の大気側 A と連通させ、空気が空気用流路 22 に送られる。これにより、排出ガス用流路 21 を排出ガスが通過することにより、排出ガス中に含まれるディーゼル微粒子が排出ガス用流路 21 に面する固体電解質 1 の一面 10 側の堆積面 12 に堆積されて酸化され、かつ排出ガス中の窒素酸化物が還元される。

【0036】

図 7 は排出ガス浄化装置 8 の変形例であり、排気流路 7 内を流れてきた排出ガスの流れ方向（矢印 g 方向）に貫通する断面矩形の筒状の排出ガス浄化室 16 内に、筒状とした固体電解質 1 が複数設けられている。固体電解質 1 は大気側 A となる他面 11 側が内側面となるよう筒状として構成され、筒状とされた固体電解質 1 の外周面が排出ガス側 G とする一面 10 側となり、かつ、堆積面 12 となる。そして、筒状の固体電解質 1 の軸方向が排出ガスの流れ方向（矢印 g 方向）に直交する方向（矢印 a 方向）とされており、これら固体電解質 1 は相互隙間を有するよう排出ガス浄化室 16 内に設けられている。

これにより、筒状の固体電解質 1 の内部が大気側 A と連通し、筒状の固体電解質 1 の内部に空気が通過可能となる。そして、排気流路 7 から流れてきた排出ガスが筒状の固体電解質 1、1 間の隙間を流れ、この隙間を通過する排出ガスに含まれるディーゼル微粒子が、筒状の固体電解質 1 の外周面側の堆積面 12 に堆積されて酸化され、かつ排出ガス中の窒素酸化物が還元される。

【0037】

図 6 と図 7 に示す排出ガス浄化装置 8 において、排出ガス浄化室 16 内に導入された排

出ガス中のディーゼル微粒子を帯電装置 18 (図 5 参照) により帯電させ、固体電解質 1 の堆積面 12 にディーゼル微粒子を積極的に捕集させている。つまり、排出ガスが排出ガス浄化装置 8 に流入する上流部に帯電電極を設け、固体電解質 1 の堆積面 12 側の電極 3 (図 3 参照) をグラウンドレベルとさせることにより電界が形成されてディーゼル微粒子を帯電させ、帯電させたディーゼル微粒子を効率よく固体電解質 1 の堆積面 12 に集塵させている。

【0038】

また、図 7 に示す排出ガス浄化装置 8 は、筒状の固体電解質 1 の堆積面 12 となる外周面が排出ガスを部分的に遮断するように配設されているため、外周面に排出ガスが直接的に吹き付けられ、排出ガス中のディーゼル微粒子はその慣性力により固体電解質 1 の外周面に効率よく捕集される。さらに、排出ガス浄化室 16 内に排出ガスを浄化可能とする固体電解質 1 しか存在しないため、ディーゼル微粒子が他の部分に堆積して流路を塞ぐおそれがなく、排出ガス中のディーゼル微粒子の濃度が高い場合に効果的である。

【0039】

図 8 と図 9 は排出ガス浄化装置 8 のさらに別の変形例であり、この浄化装置 8 の固体電解質 1 は断面 U 字形に成形され、固体電解質 1 は開口部から奥部へ伸びる側壁 23 と奥部の突き当たり状の奥壁 24 とから構成されている。そして、側壁 23 が排気流路 7 から流れてきた排出ガスの流れ方向 (矢印 g 方向) と平行となる向きとなり、奥壁 24 が排出ガスの流れ方向に直交する面を有するよう、複数の固体電解質 1 が排出ガス浄化室 16 内に設けられている。そして、断面 U 字形とされた固体電解質 1 はその内側面が図 3 に示した一面 10 側の堆積面 12 であり、固体電解質 1 の外側面が大気側 A となる。なお、断面 U 字形の固体電解質 1 は周状の側壁 23 と奥壁 24 とを有する有底円筒状に形成したものである。さらに、断面 U 字形とした固体電解質 1 は隣り合う固体電解質 1 と連結壁部材 25 により連結されており、連結させた固体電解質 1 により、排出ガス浄化室 16 を、排出ガス側 G の空間と大気側 A の空間とに区画している。

【0040】

さらに、断面 U 字形とした固体電解質 1 の内側にパイプ状の排気導管 26 を固体電解質 1 の内側面と隙間をもって挿入し、排気流路 7 から流れてきた排出ガスは排気導管 26 により固体電解質 1 の奥壁 24 側へ誘導される。誘導された排出ガスは固体電解質 1 の奥壁 24 に衝突し、その後、排気導管 26 の外周面と固体電解質 1 の側壁 23 内面との間を流れ、固体電解質 1 により浄化された排出ガスは排出ガス浄化室 16 の外部へと排出される。なお、連結させた複数の固体電解質 1 により区画した排出ガス浄化室 16 の大気側 A の部分に、空気の吸入口 27 及びその排出口 28 が設けられている。

【0041】

さらにこの排出ガス浄化装置 8 においても図 8 に示すように、帯電装置 18 によりディーゼル微粒子を帯電させ、固体電解質 1 の堆積面 12 にディーゼル微粒子を捕集させている。この場合前記排気導管 26 を帯電電極とし、固体電解質 1 の堆積面 12 側の電極 3 (図 3 参照) をグラウンドレベルとすることにより、排気導管 26 の外周面と固体電解質 1 の内側面との間に電解を形成する。そして、この間を排出ガスが通過する際に、排出ガス中のディーゼル微粒子が帯電され、帯電したディーゼル微粒子は固体電解質 1 の堆積面 12 に効率よく集塵される。そして、堆積面 12 に堆積したディーゼル微粒子が浄化される。

【0042】

図 9 に示す排出ガス浄化装置 8 による浄化方法について説明すると、排気流路 7 から流れてきた排出ガスはまず排気導管 26 内を流れる。排気導管 26 を通過した排出ガス中のディーゼル微粒子はその慣性力により固体電解質 1 の奥壁 24 における堆積面 12 に捕捉される。排出ガスはさらに排出導管 26 と固体電解質 1 との間を流れ、これらの間において帯電装置 18 により帯電したディーゼル微粒子は、帯電装置 18 により形成された電界により、固体電解質 1 の側壁 23 における堆積面 12 に捕集される。つまり、この排出ガス浄化装置 8 は、排出ガスの慣性力による固体電解質 1 の奥壁 24 における慣性捕集作用と、帯電装置 18 による電気捕集作用とを有している。そして、粒子径の大きなディーゼ

ル微粒子は慣性捕集が効果的であり、粒子径が小さいものに対しては電気捕集が効果的となり、この２つの作用により様々な粒子径のディーゼル微粒子を効率よく捕集することができる。

【００４３】

次に、この発明に係る浄化装置のさらに別の実施形態について、図１０により説明する。この浄化装置は図１～図４に示した浄化装置の変形例である。

図１０は浄化装置を示すモデル図であり、この装置においてもディーゼルエンジンから排出された排出ガスを浄化することができるものであり、排出ガスに含まれるディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子M、及び、窒素酸化物を浄化することができる。

この浄化装置は、イオン導電性を有して一面側に酸素イオンを与え得る固体電解質１と、この固体電解質１の一面１０側と他面１１側にそれぞれ設けられた第１電極３と第２電極４とを有する浄化構造体３０を備えている。

【００４４】

固体電解質１はパネル状であり、その一面１０に第１電極３を積層させ、他面１１に第２電極４を積層させて、浄化構造体３０を構成している。固体電解質１は例えば燃料電池に用いられているものを適用でき、固体電解質１の両端側に電位差が生じることによってイオンを移動させることができる。なお、この固体電解質１は、結果として第１電極３側へ酸素イオンを与えることができるものであれば、固体電解質１中を移動するイオンは酸素イオンに限らない。

【００４５】

そして、この浄化構造体３０は、浄化を行う排出ガスのうちディーゼル微粒子（固形炭素質微粒子M）を除き窒素酸化物を含むガスを透過させることができるように、多孔質としている。つまり、浄化構造体３０のうちの固体電解質１が多孔質であり、かつ、第１電極３と第２の電極４が多孔質電極である。浄化構造体３０を多孔質とすることにより、ディーゼル微粒子を含む排出ガスを第１電極３側から第２電極４側へ通す（矢印F）ことによって、ディーゼル微粒子を第１電極３側に捕集する（フィルタリングする）ことができる。

【００４６】

そして、図１に示した浄化装置と同様に、電位差が生じている固体電解質１によって第１電極３側へ与えられた酸素イオンにより、捕集したディーゼル微粒子の固形炭素質微粒子Mを酸化させる。

また、浄化構造体３０を透過した排出ガスには窒素酸化物が含まれており、この窒素酸化物は後述するが第２電極４側において還元される。つまり、この浄化構造体３０において、第１電極３側が、固形炭素質微粒子Mを酸化させる酸化部となり、固体電解質１を挟んで反対側（裏面側）である第２電極４側が、浄化構造体３０を透過した排出ガスに含まれる窒素酸化物を還元する還元部となる。つまりこの浄化装置は、浄化構造体３０の一面側において固形炭素質微粒子Mの浄化が可能であり、同時に他面側において窒素酸化物の浄化が可能となる。

この場合、固体電解質１中において酸素イオンを移動させることにより、第１電極３側である酸化部においては、未燃焼微粒子中の固形炭素質微粒子Mを酸化させて炭素酸化物とすると同時に、第２電極４側である還元部において、固体電解質１により酸素イオンを第２電極４側から第１電極３側へ移動させることによって、浄化構造体３０を透過した排出ガスに含まれる窒素酸化物を還元して窒素ガスとすることができる。このように、排出ガス中の固形炭素質微粒子Mと窒素酸化物との同時浄化（同時分解）が可能となる。

【００４７】

この浄化構造体３０には、このような浄化処理を行わせるために設けられている制御手段３１が接続されており、制御手段３１は、図１の浄化装置に示したものと同様である印加手段２を有している。さらに説明すると、制御手段３１は、第１電極３側がアノード側となるよう電圧を印加させることができる前記印加手段２と、これと並列となるように抵

抗器が設けられて全体として閉回路を構成することができるバイパス回路部 3 4 とを備えている。さらに、制御手段 3 1 は、印加手段 2 により両電極 3, 4 間に電圧を印加させている状態と、両電極 3, 4 間において印加を止めて前記閉回路を構成している状態とに切り換え可能とする切換制御部 3 5 とを備えている。

つまり、ディーゼルエンジンの運転条件によって排出ガスの温度が異なるが、排出ガス温度が低い場合、印加手段 2 により第 1 電極 3 側がアノード側となるよう両電極 3, 4 間に電圧を印加させることで、固体電解質 1 中においてイオンの移動を可能とし、前記同時浄化を可能としている。

しかし、エンジンの負荷などが大きくなって排出ガス温度が高くなる場合、浄化構造体 3 0 の第 1 電極 3 側において固形炭素質微粒子 M の酸化が行われやすくなり、固体電解質 1 を燃料電池として動作させることができる。これにより、外部から（印加手段 2 により）電気エネルギーを供給することなく、固体電解質 1 内においてイオンの移動が可能となって前記同時浄化が行われる。つまり、排出ガス温度が高くなって固体電解質 1 内のイオン導電率が高い場合、前記切換制御部 3 5 が両電極 3, 4 間をバイパス回路部 3 4 でつないだ状態として、固体電解質 1 を含み外部電圧を作用させていない閉回路を構成させることで、固体電解質 1 内においてイオンの移動を可能としている。

【0048】

そして制御手段 3 1 は、排出ガスの温度を測定する温度センサ（図示せず）と接続されており、温度センサの出力に応じて切換制御部 3 5 が切り換え動作するよう構成されている。つまり、排出ガスの温度が低い場合に両電極 3, 4 間に電圧を印加させている状態とし、温度が高い場合に閉回路を構成している状態となるように自動的に切り換えている。これにより電力消費を抑えエネルギー効率を高めることができる。また、これら状態の切り換えは、温度センサによって排出ガスの温度を検出する手段によるもの以外であってもよく、固体電解質 1 が前記同時浄化を行わせることができる程度にイオン導電機能を有する燃料電池として作動できるか否かの検出によって行えばよい。

【0049】

そして、この浄化装置により行われる排出ガスの浄化方法は、多孔質からなる固体電解質 1 の一面 1 0 側から他面 1 1 側へディーゼル微粒子を含む排出ガスを通すことにより、ディーゼル微粒子をその一面 1 0 側に捕集させる。そして、固体電解質 1 の両面間に所定の電位差を生じさせることによって、一面 1 0 側に酸素イオンを与えるように、固体電解質 1 の他面 1 1 側から一面 1 0 側へイオンを移動させ、一面 1 0 側において捕集したディーゼル微粒子を、このイオンにより酸化させる。図 1 0 においては、固体電解質 1 の他面 1 1 側に存在する酸素あるいは窒素酸化物中の酸素原子を、酸素イオンとして固体電解質 1 内で移動させ、この酸素イオンを一面 1 0 側である第 1 電極 3 側に供給している。これにより、捕集したディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子 M に含まれる炭素が二酸化炭素に連続的に酸化（ $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ）され、固形炭素質微粒子 M が浄化（分解）される。そして、得られた二酸化炭素は、上流側から流れてくる排出ガスと共に浄化構造体 3 0 を透過して、下流側である第 2 電極 4 側へ流れ、浄化構造体 3 0 よりもさらに下流側へと排出される。

【0050】

さらに、浄化構造体 3 0 を透過した排出ガスに含まれている窒素酸化物は、第 2 電極 4 側（還元部）において浄化処理される。

図 1 1 は、第 2 電極 4 側において窒素酸化物が浄化されるメカニズムを説明する図であり、浄化構造体 3 0 の第 2 電極 4 側（カソード側）にセリア又はセリア酸化物が担持されている。

この還元部において行われる浄化方法は次のとおりである。セリア（セリア酸化物）は希薄運転状態では CeO_2 が安定した状態となる（ $Ce_2O_3 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons 2 CeO_2$ ：セリアによる酸素吸蔵効果）。しかし、印加手段 2 によって電圧を印加させることにより、第 2 電極 4 側では酸素を放出し希薄運転状態で Ce_2O_3 を安定状態で保つことができる（ $2 CeO_2 + 2 e^- \rightleftharpoons Ce_2O_3 + O^{2-}$ ）。この際に酸素イオンが発生しており、この酸素イ

オンを固体電解質 1 によって第 1 電極 3 側へ移動させ、この酸素イオンは固形炭素質微粒子 M の酸化に用いられる。そして、セリアがこの状態で窒素酸化物 (NO) を還元することができる ($\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{CeO}_2 + 1/2\text{N}_2$)。

【0051】

図 12 は、第 2 電極 4 側において窒素酸化物が浄化される別のメカニズムを説明する図であり、浄化構造体 30 の第 2 電極 4 (カソード側) に、窒素酸化物を吸着させる吸着材 5 が担持されている。吸着材 5 は図 3 の浄化装置におけるものと同様でありアルカリ土類金属又はアルカリ金属であり、具体的には、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムがある。このうち安定性などの性質やコスト面で好ましいのは、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カリウムである。さらに、第 2 電極 4 には、図 3 と同様に酸化触媒 6 が担持されている。酸化触媒 6 としては白金や銀があり、また、多孔質からなる第 2 電極 4 自身を白金や銀を含むものや、多孔質からなる第 2 電極 4 自身を白金や銀で構成し、酸化触媒 6 とすることができる。

そして、吸着材 5 としての酸化バリウムは第 2 電極 4 側にある二酸化炭素との反応により安定した状態 (炭酸バリウム) となる ($\text{BaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3$)。

【0052】

この還元部において行われる浄化方法は次のとおりである。浄化構造体 30 を透過した排出ガスには一酸化窒素と酸素が含まれており、第 2 電極 4 側において、一酸化窒素は酸化触媒 6 により酸化 ($\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}^{2-}$) されて二酸化窒素となる。この際に酸素イオンが発生しており、この酸素イオンを固体電解質 1 によって第 1 電極 3 側へ移動させ、この酸素イオンは固形炭素質微粒子 M の酸化に用いられる。

そして、この二酸化窒素及び排出ガス中に含まれていた二酸化窒素を吸着材 5 に吸着させ ($\text{BaCO}_3 + 2\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2$)、印加手段 2 によって電圧を印加させることにより、二酸化窒素の還元が行われる ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{BaO} + \text{N}_2 + 2\text{O}_2 + \text{O}^{2-}$)。

なお、図 11 と図 12 の形態において、第 2 電極 4 側で生じた酸素イオンを固体電解質 1 によって第 1 電極 3 側へ強制的に移動させることができるため、還元して得た窒素が窒素酸化物へ再合成されるのを抑制することができる。

以上のようにこの浄化方法は、一酸化炭素などの還元物質を用いる方法ではなく、電気化学的に還元する方法である。

【0053】

また、それぞれの実施形態において、印加手段 2 による電圧の印加を常時一定電圧として作用させてもよいが、制御手段 31 の働きによって、電圧の印加状態を周期的に変化又は変動させてもよい。例えば、電圧を印加させている状態と印加させていない状態とに周期的に変化させることができる。つまり、浄化構造体 30 の第 1 電極側 3 にある程度の量の固形炭素質微粒子 M が堆積してから、所定時間だけ電圧を印加させて前記浄化処理を間欠的に行わせるようにしてもよい。

【0054】

以上のようなこの発明の浄化装置によれば、排出ガスの圧力により排出ガスを強制的に第 1 電極 3 側から流入させ第 2 電極 4 側へ排出させる。浄化構造体 30 は多孔質であるために排出ガス中のディーゼル微粒子などの粒子状物質 (固形炭素質微粒子 M) は第 1 電極 3 側に捕集される。つまり、浄化構造体 30 のフィルタリング効果によって排出ガス中の微粒子は第 1 電極 3 側に自動的に捕集される。これにより、電気集塵機を用いて電極表面にディーゼル微粒子を集塵させる必要がなくなり、装置の低コスト化、小型化が図れる。そして、第 1 電極 3 側において微粒子が捕集除去された排出ガスは、浄化構造体 30 を透過し第 2 電極 4 側へ流出する。そして、例えば図 12 に示したようにアルカリ土類金属による窒素酸化物の吸蔵および、第 2 電極 4 での反応による窒素酸化物還元作用によって、排出ガスに含まれている窒素酸化物は吸蔵されて分解される。

この際に生じた酸素イオン (活性酸素) は、電圧が印加された固体電解質 1 を介して第

1 電極 3 側へ強制的に排除される。これにより、第 2 電極 4 側において NO_x の再合成が抑制されると共に、第 1 電極 3 側に捕集した微粒子の酸化を促進させ、窒素酸化物と固形炭素質微粒子 M の同時浄化が可能となる。

【0055】

なお、従来浄化装置として知られている DPNR は、セラミックフィルタに NO_x 吸蔵還元触媒を担持させたものであるが、通常 NO_x の排出量に対して固形炭素質微粒子 M の排出量が多くなる。そのため、還元剤を排出ガス中に添加させる必要があり、その添加装置を排気系に設けるなどの構成が別途必要となる。しかし、この発明の浄化装置によれば、固形炭素質微粒子 M と NO_x の浄化は、浄化構造体 30 の一面と他面のそれぞれにおいて独立して行わせるため、排出ガス中の固形炭素質微粒子 M と NO_x のバランスに依存せず、両者独立して処理することが可能であり、還元剤の添加は不要となる。従って、この発明の浄化装置は構成を簡素化かつコンパクトにできるため、既存の自動車への後付けも可能となる。

【0056】

さらに、排出ガス中には硫黄が含まれているが、この硫黄は窒素酸化物の還元処理において悪影響を及ぼすおそれがある。しかし、ディーゼル微粒子中にこの硫黄が含まれている場合、この発明の浄化装置は、硫黄を含んだディーゼル微粒子を浄化構造体 30 の第 1 電極 3 側に捕集し、その裏面側である第 2 電極 4 側において窒素酸化物の還元が行われるため、窒素酸化物の還元電極上には硫黄を含んだ微粒子が堆積することがなく、そのため硫黄による影響を抑えることができる。

【0057】

以上図 1 ~ 図 4 に示した浄化装置に用いられている固体電解質 1、及び、図 10 に示した浄化装置に用いられている多孔質からなる浄化構造体 30 についてさらに説明すると、使用する固体電解質 1 としては、従来知られているイットリウム安定化ジルコニア（ジルコニア系電解質 YSZ）、セリア系固体電解質（SDC）、又は熔融炭酸塩型のもの等があり、ジルコニア系電解質の場合 350 以上の高い排気温度においては十分な酸素イオンの供給が可能となる。そして、排気温度が高温（例えば 350）の場合だけではなく、低い場合（例えば 250 ~ 300）や、250 以下においても効果的に酸素イオンの供給によるディーゼル微粒子の酸化（燃焼）を行わせるために、固体電解質 1 の形状、厚さを変更することでイオン伝導度を向上させることができる。

なお、以上において説明した酸素イオン導電性を有する固体電解質 1 は、一般に高温で酸素イオン伝導度が高くなり酸素イオンの移動が容易となるが、逆に低温では困難となる。仮に低温の固体電解質 1 に強制的に高い印加電圧をかけると、固体電解質 1 中を構成する酸素が強制的に移動するため電解質 1 の劣化が生じてしまう。

そこで、固体電解質 1 を加熱して固体電解質 1 の温度を 330 ~ 370 程度に保つように構成したり、又は排出ガス側 G のガス温度を 330 ~ 370 程度に保つよう構成したりするのが好ましい。そして、印加手段 2 による印加電圧を 1 ボルト ~ 10 ボルトと低くすることにより固体電解質 1 が劣化するのを防ぎ、かつ効率良く十分な速度で酸素イオンの供給を行う。

【0058】

次に、図 10 で示した浄化構造体 30 の具体的な仕様について説明すると、浄化構造体 30 は全体として、ディーゼル微粒子（固形炭素質微粒子 M）を通さないでその一面側に捕集する（フィルタリングする）ことができ、かつ、これを除く排出ガスを一面側から他面側へ透過させることができるように連続状の無数の孔からなる網目状組織の多孔質としている。

ディーゼル微粒子の分解極となる第 1 電極 3 は、その厚さが 1 μm 以上で 5 mm 以下とするのがよく、好ましくは 5 μm 以上で 50 μm である。この厚さが薄すぎるとディーゼル微粒子の捕集率が低下するおそれがあり、また、厚すぎると圧力損失が大きくなるおそれがある。多孔質である第 1 電極 3 における孔（空洞）の平均孔径は 0.5 μm 以上で 100 μm 以下とするのがよく、好ましくは 1 μm 以上で 10 μm であり、気孔率は 10 %

以上で80%以下とするのがよく、好ましくは40%以上で60%以下である。これらの値が小さすぎると圧力損失が大きくなるおそれがあり、大きすぎるとディーゼル微粒子の捕集率が低下するおそれがある。

固体電解質1は、その厚さが1 μ m以上で5mm以下とするのがよく、好ましくは10 μ m以上で500 μ mである。この厚さが厚すぎると圧力損失が大きくなるおそれがある。多孔質である固体電解質1における孔（空洞）の平均孔径は0.5 μ m以上で100 μ m以下とするのがよく、好ましくは1 μ m以上で30 μ mであり、気孔率は10%以上で80%以下とするのがよく、好ましくは40%以上で60%以下である。これらの値が小さすぎると圧力損失が大きくなるおそれがあり、大きすぎると単位面積あたりのイオン導電率が小さくなるおそれがある。

窒素酸化物の分解極となる第2電極4は、その厚さが1 μ m以上で5mm以下とするのがよく、好ましくは5 μ m以上で50 μ mである。この厚さが厚すぎると圧力損失が大きくなるおそれがある。多孔質である第2電極4における孔（空洞）の平均孔径は0.5 μ m以上で100 μ m以下とするのがよく、好ましくは1 μ m以上で30 μ mであり、気孔率は10%以上で80%以下とするのがよく、好ましくは40%以上で60%以下である。これらの値が小さすぎると圧力損失が大きくなるおそれがある。

また、第1電極3における平均孔径と気孔率の双方又は一方は、固体電解質1及び第2電極4よりも小さくなるようにしてもよい。つまり、第1電極3におけるディーゼル微粒子の捕集率を維持しつつ、固体電解質1と第2電極2において流れる排出ガスの圧力損失を小さくしている。

【0059】

浄化構造体30において、第1電極3側でディーゼル微粒子が捕集された排出ガスを効率よく透過させるために、当該浄化構造体30における圧力損失を小さくするのが好ましい。これは、圧力損失が大きいとエンジン出力の低下や燃費の悪化の原因となるからである。そして、この発明における浄化構造体30における圧力損失の適正值は、前記厚さ、平均孔径及び気孔率に依存する他、ディーゼル微粒子の堆積状態及び排出ガスの流量によって異なるが、ディーゼル微粒子が堆積していない状態（新品の状態）で20kPa以下であるのが好ましい。また、圧力損失を小さくするために前記気孔率等を大きくしすぎて第1電極3側でのディーゼル微粒子の捕集率を低下させることのない程度の多孔質とする必要があり、第1電極3側におけるディーゼル微粒子の捕集率は90%以上とすることができ、多孔質とするのが好ましい。

【0060】

この多孔質からなる浄化構造体30の製法について説明すると、固体電解質1及び電極を多孔質とする方法は従来知られている方法が適用できる。例えば、固体電解質1及び電極3, 4を焼成することにより得ることができ、その焼成の際に含有させておいた微小溶解材料（ペレット）を飛散させる方法や、発泡剤を用いる方法などがある。これにより得られる多孔質は、ディーゼル微粒子を除く排出ガスに対して透過性を有するように一面側から他面側へ連続している無数の孔（空洞）によって形成される。

【0061】

浄化構造体30についてより好ましい形態について説明する。第1電極3及び第2電極4はそれぞれ、白金や銀を含むものや、電極を白金や銀で構成するものとできる。特に好ましいのは銀とした場合である。これは、銀は酸素吸着能を有するため、特に第1電極3を銀とすることで、当該第1電極3において固形炭素質微粒子Mを酸化させる（分解する）活性点が多数存在することとなる。これにより、固形炭素質微粒子Mの酸化に、酸素イオンを効率よく用いることができ、高い分解率を得ることができる。

【0062】

また、電極3, 4のさらに好ましい形態としては、第1電極3と第2電極4との両者、または、片方は固体電解質1と同じ素材を含んでいるのが好ましい。特に、第1電極3に固体電解質1を含ませて焼成した場合、固形炭素質微粒子Mの酸化反応（分解反応）は第1電極3と固体電解質1との界面で生じるため、電極材料に固体電解質材料を混合させる

ことで酸化のための反応活性点を増やすことができ、固形炭素質微粒子Mの酸化を促進できる。さらに、還元部である第2電極4側に窒素酸化物を吸着させる吸着材5を設けることで、浄化構造体30を通過した排出ガスに含まれる窒素酸化物を第2電極4側に吸着させ（吸蔵し）、固体電解質1において酸素イオンを第2電極4側から第1電極3側へ移動させることによって、この窒素酸化物を還元することができる。

さらに、第1電極3と第2電極4との両者、または、片方に固体電解質1と同じ素材を含ませることにより、電極3, 4と固体電解質1との接合状態が良くなり、浄化構造体30の耐久性を向上させることができる。これは、浄化構造体30を構成する電極3, 4と固体電解質1との熱膨張率が大きく異なると、この浄化構造体30は使用状態で温度変化が大きいため、この温度変化により電極3, 4が固体電解質1から剥がれてしまうおそれがある。しかし、電極3, 4に固体電解質1と同じ素材を含ませ焼成し浄化構造体30を得ることで、固体電解質1と電極3, 4とを一体化でき、大きな温度変化が生じても一体的に熱変形することができる。このため、電極3, 4は固体電解質1から剥がれにくくなり、浄化構造体30の耐久性を向上させることができる。

また、浄化構造体30の耐久性の向上のために、電極3, 4に含ませる素材を固体電解質1と全く同一ではなく、電極3, 4の両者又は一方に、固体電解質1と同程度の熱膨張率を有する素材を含ませたものであってもよい。そして、この耐久性向上という観点に、反応促進の観点を含めると、第1電極3と第2電極4との両者、または、片方に固体電解質1と同じ素材を含ませるのが最も好ましい。

このように、第1電極3を、銀と固体電解質1との混合体（銀サーメット）とし、さらに還元部である第2電極4側に窒素酸化物を吸着させる吸着材5を設ける構成が、反応促進の観点及び耐久性向上の観点で特に好ましく、また第2電極4を第1電極と同じとすることで製造も容易となる。そして、吸着材5としては、既に説明したように、アルカリ土類金属又はアルカリ金属であるのが好ましい。

【0063】

また、電極3, 4の製造において銀粒子を焼成することで多孔質の銀電極を得ることができるが、銀材料（銀粒子）に固体電解質材料（固体電解質粒子）を混合し、これを焼成することで、銀と固体電解質1との混合体による多孔質の電極3, 4を得ることができる。この際、銀粒子の粒径及び固体電解質粒子を $0.01\mu\text{m}$ 以上で $10\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましく、例えば $1\mu\text{m}$ の銀粒子と $0.1\mu\text{m}$ の固体電解質粒子とを混合すればよい。これらの粒子が細かいほど焼成して得た電極3, 4の表面積が大きくなり、反応活性点が多くなり、反応性能（分解性能）を向上させることができる。

【0064】

また、銀材料（電極材料）と固体電解質材料との混合比について説明する。固体電解質材料を多くすると、反応活性点となる銀と固体電解質1との界面が増え、電極における反応性能を向上させることができるが、固体電解質材料を多くし過ぎると、電極としての導電性が低下し、全体としての性能が低下するおそれがある。そこで、固体電解質材料を全体において60vol%以下とするのが好ましく、特に好ましいのは、固体電解質材料を全体において20vol%以上40vol%以下とすればよい。具体的には、固体電解質材料を30vol%とし、銀材料を70vol%とすればよい。

【0065】

次に第2電極4側における吸着材5の混合比について説明する。第2電極4の体積を100%とした場合、バリウムを30vol%以上で40vol%以下とするのが好ましい。そして、バリウムを分散させた状態とするのが好ましい。これは、通常バリウムは酸化バリウム（ BaO ）粒子の状態で電極4上に担持されているが、バリウムが多すぎると酸化バリウムによる膜が形成され、反応活性点となる固体電解質1と第2電極4との界面が少なくなり、分解性能が低下するおそれがある。なお、バリウムを第2電極4全体に分散させた形態とする場合では、第2電極4の体積を100%とした場合、バリウムを100vol%とすることも考えられる。

【0066】

図 15 は、この発明の浄化装置によって燃焼機から排出された排出ガスを浄化する試験を行った場合における、当該排出ガスに含まれる固形炭素質微粒子 M の減少率（浄化率）と浄化時間との関係を示すグラフである。この試験の条件は、多孔質からなる浄化構造体 30 において、固体電解質 1 をセリア系固体電解質とし、第 1 電極 3 を銀電極とし、第 2 電極 4 を白金と前記固体電解質との混合体（サーメット）としたものである。第 1 電極 3 において、厚さが $30\ \mu\text{m}$ であり、平均孔径が $3\ \mu\text{m}$ であり、気孔率が 30% である。固体電解質 1 において、厚さが $0.5\ \text{m}$ であり、平均孔径が $5\ \mu\text{m}$ であり、気孔率が 40% である。また、第 2 電極 4 において、厚さが $30\ \mu\text{m}$ であり、平均孔径が $3\ \mu\text{m}$ であり、気孔率が 30% である。そして、固体電解質 1 の温度を 350°C とし、印加手段 2 による固体電解質 1 へ流す電流値を $0.3\ \text{A}$ とし、浄化構造体 30 への排出ガスの導入流量を $1.0\ \text{リットル}/\text{min}$ とし、固形炭素質微粒子 N の排出濃度を $75\ \text{mg}/\text{m}^3$ としている。なお、30 分間で浄化構造体 30 に供給される固形炭素質微粒子 M の量は $2.25\ \text{g}$ となる。

この図 15 に示している結果によれば、浄化開始から 4 時間経過時点で 94% 以上の高い固形炭素質微粒子 M の分解率を得ることができ、さらに 7 時間経過時点で 90% 以上の高い分解率を得ることが確認された。

また、他の試験の条件として、固体電解質 1 をジルコニア系電解質とし、第 1 電極 3 を銀とジルコニア系電解質との混合体（サーメット）とし、第 2 電極 4 を白金とジルコニア系電解質との混合体（サーメット）とし、その他条件を図 15 と同様とした場合であっても、図 15 の場合と同様に高い分解率を得ることができる。そして、第 1 電極 3 と第 2 電極 4 とに、固体電解質 1 と同じ素材を含ませていることにより、浄化構造体 30 の耐久性を向上させることができる。この場合の第 1 電極 3 は、銀を $70\ \text{vol}\%$ とし、ジルコニア系電解質を $30\ \text{vol}\%$ としている。

【0067】

このように、第 1 電極 3 に銀電極を含ませることにより、銀は酸素吸着能を有するため、第 1 電極 3 において固形炭素質微粒子 M を酸化させる（分解する）活性点が多数存在することとなる。したがって、酸素イオンを効率よく固形炭素質微粒子 M の酸化に用いることができ、高い分解率を得ることができる。また、浄化構造体 30 における固形炭素質微粒子 M の捕集率を測定するために、浄化構造体 30 を通過した排出ガスを排出する流路側にフィルター（図示せず）を設けた。つまり、このフィルターにおいて捕集した固形炭素質微粒子 M による当該フィルターの質量増加から、浄化構造体 30 での捕集率を測定した。しかし、この試験において、フィルターでの質量増加は確認できず、浄化構造体 30 における固形炭素質微粒子 M の捕集率は 100% であることが確認された。

【0068】

図 16 は、この発明の浄化装置によって燃焼機から排出された排出ガスを浄化する試験を行った場合における、当該排出ガスに含まれる固形炭素質微粒子 M の減少率と浄化構造体 30 に流す電流との関係を示すグラフである。この試験の条件として、浄化構造体 30 は図 15 における試験のものと同じであり、印加手段 2 による固体電解質 1 へ流す電流値をゼロから $0.3\ \text{A}$ まで増加させつつ一定とした。そして、浄化開始 30 分後における固形炭素質微粒子 M の減少率を測定した。なお、この試験においても、30 分間で浄化構造体 30 に供給される固形炭素質微粒子 M の量は $2.25\ \text{g}$ である。

この図 16 に示している結果によれば、銀による触媒作用により電圧印加を行わない場合（電流値がゼロ）であっても、約 30% の分解率を得ることができ、 $0.3\ \text{A}$ の電流の印加により 97% の高い分解率を得ることが確認された。

【0069】

図 17 は、この発明の浄化装置によって燃焼機から排出された排出ガスを浄化する試験を行った場合における、当該排出ガスに含まれる窒素酸化物の減少率と浄化構造体に流す電流との関係を示すグラフである。この試験の条件は、多孔質からなる浄化構造体 30 において、固体電解質 1 をイットリウム安定化ジルコニアとし、第 1 電極 3 を銀とイットリウム安定化ジルコニアの混合体とし、第 2 電極 4 を第 1 電極 3 と同じである銀とイットリ

ウム安定化ジルコニアの混合体としたものである。第1電極3において、厚さが $30\mu\text{m}$ であり、平均孔径が $2\mu\text{m}$ であり、気孔率が60%である。固体電解質1において、厚さが 0.5mm であり、平均孔径が $5\mu\text{m}$ であり、気孔率が40%である。また、第2電極4において、厚さが $30\mu\text{m}$ であり、平均孔径が $2\mu\text{m}$ であり、気孔率が60%である。さらに、第2電極4において吸着材5としてバリウムを担持させている。図17の二点鎖線（実施例1）が、第2電極4の全体積を100%としてバリウムを36vol%とした場合であり、一点鎖線（実施例2）が、バリウムを26vol%とした場合である。そして、固体電解質1の温度を400とし、浄化構造体30への排出ガスの導入流量を1.0リットル/minとし、窒素酸化物 NO_x の濃度を450ppmとした。なお、図17の実線（実施例3）は、バリウムを36vol%とし、かつ、排出ガスの導入流量を0.5リットル/minとした場合であり、その他の条件は他の2つと同じである。そして、各条件において、印加手段2による固体電解質1へ流す電流値をゼロから0.3Aまで増加させつつ一定とし、各電流値において、浄化開始1分後における窒素酸化物 NO_x の減少率を測定した。

この図17に示している結果によれば、各条件（実施例1～3）とも0.1Aの電流値で80%以上の高い分解率を得ることが確認された。また、実施例2と実施例3とは、0.05mA（4.9V）の低エネルギーで80%以上の高い分解率を得ることが確認された。

【0070】

図13は、ディーゼル機関からの排出ガスの浄化を行う浄化システムを示す模式図であり、図5に示した浄化システムと同様に、この浄化システムは、ディーゼル機関（ディーゼルエンジン）15の排気口と接続されて排出ガスを排出させる排気流路7と、この排気流路7の一部に設けられる排出ガス浄化装置8とを備えている。排気流路7は排気管により構成されており、この排気管の途中に排出ガス浄化装置8が有する筒状の排出ガス浄化室16が設けられている。この排出ガス浄化室16の内部に前記浄化構造体30が設けられている。

【0071】

この排出ガス浄化装置8は図10に示した浄化装置であり、この浄化装置8が備えている浄化構造体30は、イオン導電性を有して一面10側に酸素イオンを与え得る固体電解質1と、この固体電解質1の一面10側と他面11側にそれぞれ設けられた第1電極3と第2電極4とを有している。浄化構造体30は、排気流路7からの排出ガスを第1電極3側から第2電極4側へ通すことによって排出ガス中のディーゼル微粒子を当該第1電極3側に捕集することができる多孔質とされている。浄化構造体30には、前記制御手段31が接続されている。

そして、前記説明したように、第1電極3側において捕集されたディーゼル微粒子を酸化させ、かつ、第2電極4側において浄化構造体30を透過した排出ガスに含まれる窒素酸化物を還元する。

【0072】

浄化構造体30は、図14に示しているように、有底筒状に形成されている複数本の筒状部32と、この筒状部32の開口部を相互連結している板状部33とを有する構成である。板状部33は、排気流路7を流れてきた排出ガスに対して対面状となるように排出ガス浄化室16の内周面に固定壁として取り付けられており、筒状部32は、パイプ状の排出ガス浄化室16の軸方向（排出ガスの流れ方向）を軸方向としている。そして、筒状部32の内面（内周面と底面）と、この内面と連続している板状部33の表面とを第1電極3側としており、その反対側の面である筒状部32の外表面（外周面と端面）とこの外表面と連続している板状部33の裏面とを第2電極4側としている。これにより、排出ガス浄化室16に流入した排出ガスは、板状部33の表面及び筒状部32の内面からその反対側の面へ透過し、第1電極3側においてディーゼル微粒子が捕集されて固形炭素質微粒子Mの酸化が行われ、第2電極4側において窒素酸化物の還元が行われ、処理された排出ガスは、排出ガス浄化室16の下流側へ排出される。

【 0 0 7 3 】

また、図 1 8 はこの発明の浄化構造体 3 0 の他の実施形態の断面を示している説明図である。この浄化構造体 3 0 は、支持体 4 0 を更に有している。支持体 4 0 は浄化構造体 3 0 の機械的強度を高めるためのものである。これにより、浄化構造体 3 0 を構成する他の部材である電極 3 , 4 や固体電解質 1 を薄くできる。すなわち、浄化構造体の機械的強度を高めるために、電極 3 , 4 や固体電解質 1 を厚くする必要がない。電極 3 , 4 や固体電解質 1 を薄くすることができるため、排出ガスが電極 3 , 4 や固体電解質 1 を透過する際の抵抗を低減でき、また、小さい印加電圧により酸素イオンを導電させることができ、省エネルギー化が図れる。

【 0 0 7 4 】

支持体 4 0 について具体的に説明する。図 1 8 において、有底円筒状に形成した第 2 電極 4 の外周側に、有底円筒状に形成した固体電解質 1 が設けられ、この外周に有底円筒状に形成した第 1 電極 3 が設けられている。そして、支持体 4 0 は有底円筒状（乃至円筒状）に形成した管部材であり、第 2 電極 4 の内周側に積層状態として設けられている。これにより、浄化構造体 3 0 は、有底筒状に形成されている。支持体 4 0 は多孔質であり、第 1 電極 3 側から透過してくる排出ガスを矢印で示しているように透過させることができる。この支持体 4 0 は、端部の取付部 4 0 c と、本体部 4 0 d とを有している。本体部 4 0 d は第 2 電極 4 と積層状態にあり、浄化構造体 3 0 が固定壁 4 7 に取り付けられる前に単独で存在している状態で、取付部 4 0 c は第 2 電極 4 と積層状態になく露出状態である。

【 0 0 7 5 】

支持体 4 0 の材質は、酸化アルミニウム（アルミナ）、ジルコニア、ムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ 系の化合物）、ステンレス鋼等とすることができる。その中でも熱膨張係数が固体電解質 1 に近いジルコニアとした場合、温度変化が大きい浄化構造体 3 0 にとって構造的に好ましく、また、熱膨張係数及びコスト面で酸化アルミニウムとするのが好ましい。また、支持体 4 0 の厚さは浄化構造体 3 0 の剛性を確保できる最小厚さが好ましい。例えば、浄化構造体 3 0 の軸方向長さを 1 3 0 mm 以上で 1 7 0 mm 以下とし、外径を 8 mm 以上で 1 2 mm 以下とした場合、支持体 4 0 の厚さを 1 mm 以上で 2 mm 以下と設定することができる。また、多孔質である支持体 4 0 の孔（空洞）の平均孔径は固体電解質 1 及び電極 3 , 4 の平均孔径以上が好ましく、また、気孔率を 4 0 % 以上で 5 0 % 以下とするのが好ましい。

【 0 0 7 6 】

図 1 8 の浄化構造体 3 0 についてさらに説明すると、固体電解質 1 の内径側にある第 2 電極 4 において、浄化構造体 3 0 の開口側の端部が径方向外側に対して露出している。つまり、第 2 電極 4 はその端部の外周面に露出面を有しており、この露出面に印加手段 2 のリード線を繋げることができる。これにより、第 2 電極 4 が薄くても、第 2 電極 4 とリード線とを強固に繋げることができる。また、この第 2 電極 4 とリード線との接続部である第 2 接続部 4 6 と、第 1 電極 3 と別のリード線との接続部である第 1 接続部 4 5 とは、一つ（一本）の浄化構造体 3 0 において、距離を離して設けるのが好ましい。具体的には、第 1 接続部 4 5 と第 2 接続部 4 6 とを浄化構造体 3 0 の軸方向両端部にそれぞれ離して設けるのが好ましい。さらに、第 1 接続部 4 5 と第 2 接続部 4 6 とを 1 8 0 ° 位相を離して設けるのがさらに好ましい。これは、両接続部 4 5 , 4 6 が接近すると、浄化構造体 3 0 においてこれら接続部 4 5 , 4 6 の近傍で酸素イオンの導電が生じ、これらから離れた部分では、効果的な酸素イオンの導電が生じないおそれがあるためである。しかし、図 1 8 のように両接続部 4 5 , 4 6 を離して設けることでこれを防止できる。

【 0 0 7 7 】

また、図 1 8 において、第 1 電極 3 の外周に集電体として金属網 4 8 を設け、この金属網 4 8 とリード線とを繋げて第 1 接続部 4 5 としてもよい。これにより、第 1 電極 3 の全面に対して電圧を付与することができ、浄化構造体 3 0 の全体において酸素イオンの導電が可能となる。金属網 4 8 は、第 1 電極 3 の外周に設けられているが、排出ガスを透過させることができ、さらに、その排出ガス中の固形炭素質微粒子を金属網 4 8 に滞留させな

いように網の目が粗く設定されている。さらに、支持体 40 を導電性のある材質としてすることで、第 2 電極 4 と一体状となる支持体 40 を、前記金属網と同様に集電体として機能させることができる。つまり、この支持体 40 にリード線を繋げて第 2 接続部 46 としてもよい（図示せず）。

【0078】

なお、支持体 40 は他の形態であってもよく、図示しないが、例えば支持体を第 1 電極側（第 1 電極の外周側）に設けてもよい。しかし、この場合、排出ガス中の固形炭素質微粒子が支持体に滞留しないようにすることが必要であり、例えば支持体を目の粗い網構造とする必要がある。

そして、図 13 で示した排出ガス浄化装置 8 の排出ガス浄化室 16 内において、図 18 に示すように浄化構造体 30 を取り付けるための固定壁 47 が設けられている。この固定壁 47 に、支持体 40 の露出状であった取付部 40c を固定することで、浄化構造体 30 を排出ガス浄化室 16 に取り付けることができる。そして、図示しないが、この取り付け構造により、固定壁 47 に複数の浄化構造体 30 を平行に配設することができる。

【0079】

そして、このような多孔質からなる支持体 40 と、固体電解質 1 と、この固体電解質 1 の一面側と他面側にそれぞれ設けられた第 1 電極 3 と第 2 電極 4 とを有する浄化構造体 30 の製造方法について、図 19 により説明する。なお、図 19 では、浄化構造体 30 を円板形状とした場合を例示している。

まず、支持体 40 の一面 40a 上にカーボン粒子や樹脂を設け、一面 40a にマスキングを施す。そして、この一面 40a 側に電解質スラリー 41 を被覆し、これを焼成して支持体 40 上に固体電解質 1 を得て、多孔質である支持体 40 の他面 40b 側から電極スラリー 44 を固体電解質 1 の裏面 1b まで浸透させ、かつ、当該固体電解質 1 の表面 1a に電極スラリー 43 を被覆し、これを焼成して固体電解質 1 の表裏両面に電極 3, 4 を得る。

【0080】

この製造方向についてさらに説明する。支持体 40 は多孔質として形成されたものであり、前記のとおり例えば酸化アルミニウムとできる。そして、この支持体 40 の一面 40a 上にマスキングを施す理由は、支持体 40 の平均孔径を大きくした場合（例えば、平均孔径 30 μm とした場合）、この一面 40a 上に電解質スラリー 41 を直接塗布すると、電解質スラリー 41 が支持体 40 の中へ入り込んでしまう（浸透してしまう）からである。しかし、前記マスキングを施すことでこれを防止できる。なお、支持体 40 の平均孔径が小さい場合（例えば 3 μm 以下の場合）、このマスキングは不要である。

固体電解質 1 を構成するために電解質スラリー 41 は、電解質粉末（電解質粒子）に、造孔材としての微小溶融材料（ペレット）及びバインダを加え、溶剤により粘度調整を行ったものである。また、電極 3, 4 を構成するための電極スラリー 43, 44 は、電極を構成する金属粉末（銀粒子）、例えば銀粉末に、造孔材としての微小溶融材料（ペレット）及びバインダを加え、溶剤により粘度調整を行ったものである。なお、電極 3, 4 に固体電解質 1 と同じ素材を含ませるためには、電極スラリー 43, 44 に、電解質粉末（電解質粒子）を加えればよい。

【0081】

支持体 40 の一面 40a 側に電解質スラリー 41 を被覆し、焼成して支持体 40 上に固体電解質 1 を得る。ジルコニア系電解質の場合、焼成温度を 1300 ~ 1400 としている。これにより、支持体 40 の上に多孔質の固体電解質 1 を得ることができる。なお、多孔質である支持体 40 の製造方法についても、支持体 40 を構成する金属粉末に、微小溶融材料（ペレット）及びバインダを加え、溶剤により粘度調整を行ったものを焼成することで得られる。

【0082】

そして、多孔質である支持体 40 の他面 40b 側に、第 2 電極 4 を構成するための電極スラリー 44 を塗布して、当該電極スラリー 44 を固体電解質 1 の裏面 1b まで浸透させ

る。また、固体電解質 1 の表面 1 a に第 1 電極 3 を構成するための電極スラリー 4 3 を被覆する。そして、これを焼成して固体電解質 1 の表裏両面に電極 3, 4 を得る。電極 3, 4 を銀とした場合、焼成温度を 800 ~ 900 としている。この製造方法は、先に固体電解質 1 を焼成してから、第 1、第 2 電極 3, 4 を焼成する製造方法であるため、第 1、第 2 電極 3, 4 の材料の融点が固体電解質 1 の焼成温度よりも低い場合に効果的である。つまり、固体電解質 1 の焼成温度が 1400 であるのに対して、銀からなる第 1、第 2 電極 3, 4 の融点が 930 である場合において、1400 で固体電解質 1 と電極 3, 4 とを同時に焼成すると、電極 3, 4 を構成する銀が凝集してしまう。しかし、この製造方法によれば銀が凝集することを防止できる。そして、多孔質で一体状の浄化構造体 30 を得ることができる。

【0083】

また、この浄化構造体 30 の第 2 電極 4 側に吸着材 5 としてバリウムを設けるためには、第 2 電極 4 のための電極スラリー 4 4 に、バリウム（酸化バリウム）を含ませればよい。また、支持体 40 を有していない浄化構造体 30 において、第 2 電極 4 側に吸着材としてバリウムを設けるためには、焼成した多孔質である第 2 電極 4 に、酢酸バリウム水溶液をスプレーや刷毛により塗布し、浸透させればよい。

【0084】

以上の各実施の形態の浄化装置によれば、排出ガス中のディーゼル微粒子にはハイドロカーボン（HC）も含まれており、このハイドロカーボンは固体電解質 1 による酸素の供給により水と二酸化炭素に酸化（ $C_m H_n + (m + n / 4) O_2 \rightarrow m C O_2 + n / 2 H_2 O$ ）させることができる。

さらに、この発明における浄化装置、浄化方法及び浄化システムは、ディーゼル機関から排出される排出ガスの浄化に留まらず化学合成や燃焼システム等広範囲にわたって適用することができる。また、この発明は図示する形態に限らずこの発明の範囲内において他の形態のものであっても良く、固体電解質 1 をパネル形状とする以外にも設置する部位に応じて円筒形状や波型等とすることができる。

【0085】

そして、図 1 ~ 図 4、図 10、及び図 18 に示す浄化装置はこれ単独により機能させることはもちろん、従来知られている窒素酸化物の浄化装置や、微粒子浄化装置に追加的に付与することもできる。つまり、この発明の浄化システムは構造が簡単で装置をコンパクトにすることができるため、従来の装置ではディーゼル微粒子の酸化が不十分である場合に補助酸化システムとして付加することができる。

さらに、図 1 ~ 図 4 に示した前記浄化装置において、コロナ放電等による電気集塵機となる前記帯電装置を設け、排出ガス中に含まれるディーゼル微粒子を固体電解質 1 の堆積面 12 に効率よく堆積させるようにしてもよい。

【0086】

以上の浄化装置、浄化方法、及び、排出ガス浄化システムのそれぞれは、ディーゼルエンジンから排出された排出ガスを浄化するものとして説明したが、排出ガスはディーゼルエンジンから排出されたものに限らず、ガソリン機関（直噴式ガソリン機関）、ボイラーや工業炉から排出されたものについても、この発明を適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図 1】この発明の実施の一形態に係る浄化装置を示すモデル図である。

【図 2】浄化装置の他の実施の形態を示すモデル図である。

【図 3】浄化装置の別の実施の形態を示すモデル図である。

【図 4】印加手段が有する印加電圧の極性を反転させる切り換え手段の作用を説明するモデル図である。

【図 5】この発明の実施の一形態に係る排出ガス浄化システムの概略を示す模式図である。

【図 6】排出ガス浄化装置の要部構成図である。

【図 7】排出ガス浄化装置の変形例を示す要部構成図である。

【図 8】この発明の他の実施の形態に係る排出ガス浄化システムの概略を示す模式図である。

【図 9】図 8 の浄化システムが有する排出ガス浄化装置を示す要部構成図である。

【図 10】浄化装置のさらに別の実施の形態を示すモデル図である。

【図 11】窒素酸化物の還元メカニズムを説明する説明図である。

【図 12】窒素酸化物の還元以外のメカニズムを説明する説明図である。

【図 13】排出ガス浄化システムの他の実施形態の概略を示す模式図である。

【図 14】図 13 の浄化システムが有する排出ガス浄化装置を示す要部構成図である。

【図 15】固形炭素質微粒子の減少率と浄化時間との関係を示すグラフである。

【図 16】固形炭素質微粒子の減少率と浄化構造体に流す電流との関係を示すグラフである。

【図 17】窒素酸化物の減少率と浄化構造体に流す電流との関係を示すグラフである。

【図 18】支持体を備えた浄化構造体の説明図である。

【図 19】支持体を備えた浄化構造体の製造方法を説明する説明図である。

【符号の説明】

【0088】

- 1 固体電解質
- 2 印加手段
- 3 第 1 電極
- 4 第 2 電極
- 5 吸着材
- 7 排気流路
- 8 排出ガス浄化装置
- 10 一面
- 11 他面
- 16 排出ガス浄化室
- 30 浄化構造体
- 31 制御手段
- 40 支持体
- 40a 一面
- 40b 他面
- 40c 取付部
- 40d 本体部
- 41 電解質スラリー
- 43 電極スラリー
- 44 電極スラリー
- 47 固定壁
- A 大気側
- G 排出ガス側
- M 固形炭素質微粒子