

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-200520  
(P2006-200520A)

(43) 公開日 平成18年8月3日(2006.8.3)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>FO1N 3/02 (2006.01)</b>	FO1N 3/02 321E	3G090
<b>BO1D 53/22 (2006.01)</b>	FO1N 3/02 321A	4D002
<b>BO1J 20/06 (2006.01)</b>	BO1D 53/22	4D006
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1J 20/06 A	4D048
<b>BO1D 53/86 (2006.01)</b>	BO1D 53/36 103B	4G066
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-190047 (P2005-190047)  
 (22) 出願日 平成17年6月29日 (2005.6.29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-368879 (P2004-368879)  
 (32) 優先日 平成16年12月21日 (2004.12.21)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 593006630  
 学校法人立命館  
 京都府京都市北区等持院北町56番地の1  
 110000280  
 (74) 代理人 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所  
 (72) 発明者 ▲吉▼原 福全  
 滋賀県草津市野路東一丁目1番1号 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス 理工学部内  
 (72) 発明者 中西 康文  
 滋賀県草津市野路東一丁目1番1号 立命館大学 びわこ・くさつキャンパス 理工学部内  
 Fターム(参考) 3G090 AA03 BA08

最終頁に続く

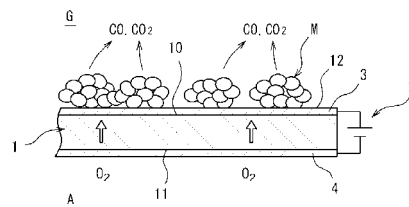
(54) 【発明の名称】 浄化装置、浄化方法、及び、排出ガス浄化システム

(57) 【要約】

【課題】 排出ガスに含まれるディーゼル微粒子の浄化が可能であり、その浄化を効率良く行わせることのできる浄化装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 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とを備えている。印加手段2は、ディーゼル微粒子が堆積される固体電解質1の一面10側がアノード側となるよう電圧を印加させる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸素イオン導電性を有する固体電解質と、この固体電解質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の両面間に電圧を印加させる印加手段と、を備えたことを特徴とする浄化装置。

## 【請求項 2】

前記固体電解質は他面側にカソード側とされる電極が設けられ、前記固体電解質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前記印加手段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自体をアノードとさせる請求項 1 に記載の浄化装置。

10

## 【請求項 3】

酸素イオン導電性を有する固体電解質と、この固体電解質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の両面間に電圧を印加させる印加手段と、前記固体電解質の一面側に設けられて窒素酸化物を吸着させる吸着材と、前記固体電解質の一面側に設けられた酸化触媒と、を備えたことを特徴とする浄化装置。

## 【請求項 4】

前記印加手段は、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請求項 3 に記載の浄化装置。

## 【請求項 5】

酸素イオン導電性を有する固体電解質と、この固体電解質のうち、燃焼器から排出される未燃焼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の両面間に電圧を印加させる印加手段と、を備えたことを特徴とする浄化装置。

20

## 【請求項 6】

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、を有する浄化構造体を備え、この浄化構造体は、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とされ、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とされていることを特徴とする浄化装置。

30

## 【請求項 7】

前記浄化構造体の前記第 2 電極側は、当該浄化構造体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されている請求項 6 に記載の浄化装置。

## 【請求項 8】

前記浄化構造体の第 2 電極側に、前記窒素酸化物を吸着させる吸着材が設けられている請求項 7 に記載の浄化装置。

## 【請求項 9】

前記浄化構造体の第 2 電極側に、セリア又はセリア酸化物が設けられている請求項 7 に記載の浄化装置。

## 【請求項 10】

前記浄化構造体は、前記第 1 電極側がアノード側となるよう両電極間に電圧を印加させている状態と、両電極間において印加を止めて閉回路を構成している状態とに切り換え可能な制御手段と接続されている請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の浄化装置。

40

## 【請求項 11】

酸素イオン導電性を有する固体電解質の両面間に電圧を印加させ、カソード側からアノード側へ酸素イオンを供給し、この酸素イオンにより前記固体電解質のアノード側に存在するディーゼル微粒子を酸化させることを特徴とする浄化方法。

## 【請求項 12】

酸素イオン導電性を有する固体電解質の両面間に電圧を印加させ、カソード側からアノード側へ酸素イオンを供給し、この酸化イオンにより前記固体電解質のアノード側に存在

50

するディーゼル微粒子を酸化させて一酸化炭素を含む炭素酸化物とし、前記ディーゼル微粒子と共に排出ガス中に存在していた一酸化窒素を前記固体電解質のアノード側において酸化触媒を用いて酸化させて二酸化窒素とし、この二酸化窒素を前記アノード側において吸着させ、吸着させた二酸化窒素を前記一酸化炭素によって還元することを特徴とする浄化方法。

【請求項 13】

イオン導電性を有して一面側に酸素イオンを与え得る多孔質からなる固体電解質の当該一面側から他面側へ未燃焼微粒子を含む排出ガスを通すことにより、当該微粒子を当該一面側に捕集し、捕集したこの微粒子を、前記固体電解質によって前記一面側に与えられた前記酸素イオンにより酸化させることを特徴とする浄化方法。

10

【請求項 14】

前記固体電解質の他面側に透過した排出ガスに含まれる窒素酸化物を、当該他面側で還元する請求項 13 に記載の浄化方法。

【請求項 15】

ディーゼル微粒子及び窒素酸化物を含む排出ガスを通過させる排気流路と、この排気流路の一部に設けられている排出ガス浄化装置と、を備えた排出ガス浄化システムであって、前記排出ガス浄化装置は、一面側が前記排気流路からの排出ガスと接触するよう設けられかつ他面側が大気中に設けられると共に酸素イオン導電性を有する固体電解質と、この固定電解質の前記一面側に設けられて窒素酸化物を吸着させる吸着材と、前記固体電解質の一面側に設けられた酸化触媒と、前記固体電解質の前記一面側をアノード側としてかつ前記他面側をカソード側とさせるよう当該固体電解質の両面間に電圧を印加させる印加手段と、を備えたことを特徴とする排出ガス浄化システム。

20

【請求項 16】

燃焼器から排出される未燃焼微粒子及び窒素酸化物を含む排出ガスを通過させる排気流路と、この排気流路の一部に設けられている排出ガス浄化装置と、を備えた排出ガス浄化システムであって、前記排出ガス浄化装置は、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、この浄化構造体は、前記排気流路からの排出ガスを前記第 1 電極側から前記第 2 電極側へ通すことにより前記微粒子を当該第 1 電極側に捕集することができる多孔質とされ、前記第 1 電極側は、捕集された当該微粒子を、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とされ、かつ、前記第 2 電極側は、前記浄化構造体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されていることを特徴とする排出ガス浄化システム。

30

【発明の詳細な説明】

【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、浄化方法、及び、ディーゼル微粒子及び窒素酸化物を含む排出ガスを浄化する排出ガス浄化システムに関する。

【背景技術】

40

【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（NOx）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 NOx や PM を浄化させる浄化方法として知

50

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<sub>x</sub>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させ、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。しかし、これはPMを浄化するものではない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

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とされている。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<sub>2</sub>に酸化させ、このNO<sub>2</sub>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<sub>x</sub> Reduction system)は多孔質セラミックフィルターにNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒を担持させたものであり、NO<sub>x</sub>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<sub>x</sub>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。

10

20

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。

【0005】

この発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、排出ガスに含まれる微粒子状物質、窒素酸化物の浄化が可能であり、効率良く浄化が行われる浄化装置、浄化方法を提供し、さらに、排出ガス中の微粒子状物質及び窒素酸化物の両者の浄化を可能とする排出ガス浄化システム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】

【0006】

前記目的を達成するためのこの発明の浄化装置は、酸素イオン導電性を有する固体電解質と、この固体電解質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の両面間に電圧を印加させる印加手段とを備えたことを特徴としている。このような構成の浄化装置によれば、固体電解質の両面間に印加手段により電圧を印加させることにより、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、固体電解質のカソード側の面を大気側(大気開放側)とさせ、アノード側の固体電解質の面をディーゼル微粒子を含む排出ガス側とさせることにより排出ガスの浄化を行うことができる。

30

【0007】

また、前記固体電解質は他面側にカソード側とされる電極が設けられ、前記固体電解質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前記印加手段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自体をアノードとさせるのが好ましい。この構成によれば、固体電解質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、固体電解質の一面側の固形炭素質微粒子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。

40

【0008】

50

さらにこの発明の浄化装置は、酸素イオン導電性を有する固体電解質と、この固体電解質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の両面間に電圧を印加させる印加手段と、前記固体電解質の一面側に設けられて窒素酸化物を吸着させる吸着材と、前記固体電解質の一面側に設けられた酸化触媒とを備えたものである。

このような構成の浄化装置によれば、固体電解質の両面間に印加手段により電圧を印加させることにより、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、酸化触媒により排出ガスに含まれる一酸化窒素を酸化させ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に吸着させることができる。そして、吸着材に吸着され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を酸化させて得た一酸化炭素により還元させて窒素ガスとし、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、固体電解質のカソード側の面を大気側（大気開放側）とさせ、アノード側の固体電解質の面をディーゼル微粒子を含む排出ガス側とさせることにより排出ガスの浄化を行うことができる。

10

#### 【0009】

さらにこの場合において、前記印加手段は、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のが好ましい。この構成によれば、極性を反転させて固体電解質の他面側（大気側）をアノード側とさせることにより、排出ガスに含まれる一酸化窒素を吸着材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の一面側において、吸着材に吸着させた二酸化窒素を還元させ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させるのを抑えることが可能となる。

20

#### 【0010】

また、本発明の浄化装置は、酸素イオン導電性を有する固体電解質と、この固体電解質のうち、燃焼器から排出される未燃焼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の両面間に電圧を印加させる印加手段とを備えたことを特徴としている。

このような構成の浄化装置によれば、固体電解質の両面間に印加手段により電圧を印加させることにより、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微粒子中の固形炭素質微粒子を酸化させて炭素酸化物とすることができる。例えば、固体電解質のカソード側の面を大気側（大気開放側）とさせ、アノード側の固体電解質の面を微粒子を含む排出ガス側とさせることにより排出ガスの浄化を行うことができる。なお、燃焼器から排出される未燃焼微粒子は、例えば、ディーゼル機関、ガソリン機関（直噴式のガソリン機関）、ボイラーや工業炉から排出されるものがある。

30

#### 【0011】

また、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、この浄化構造体は、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り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とされ、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とされていることを特徴としている。

40

この構成によれば、浄化構造体が多孔質とされているため、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り、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、捕集され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。

50

## 【0012】

また、この浄化装置において、前記浄化構造体の前記第2電極側は、当該浄化構造体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されている。これにより、固体電解質中においてイオンを移動させることにより、前記第1電極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を酸化させて炭素酸化物とすることができる。同時に、この還元部において、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と窒素酸化物の同時浄化（同時分解）が可能となる。

## 【0013】

さらに、前記浄化構造体の第2電極側に、前記窒素酸化物を吸着させる吸着材が設けられているのが好ましい。これにより、浄化構造体を通過した排出ガスに含まれる窒素酸化物が第2電極側に吸着される。そして、固体電解質によりイオンを第2電極側から第1電極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。

10

## 【0014】

または、前記浄化構造体の第2電極側に、セリア又はセリア酸化物が設けられているのが好ましい。これにより、浄化構造体を通過した排出ガスに含まれる窒素酸化物を、第2電極側において還元することができる。

## 【0015】

また、前記浄化構造体は、前記第1電極側がアノード側となるよう両電極間に電圧を印加させている状態と、両電極間において印加を止めて閉回路を構成している状態とに切り換

20

換え可能な制御手段と接続されているのが好ましい。  
この構成によれば、排出ガスの温度が高い場合、第1電極側において捕集された固形炭素質微粒子が燃焼されることによって、浄化構造体（固体電解質）を燃料電池として動作させることができる。このため、両電極間において印加を止めて閉回路を構成することにより、電気エネルギーを浄化構造体に供給することなく、イオンの移動が可能となり、固形炭素質微粒子及び窒素酸化物の浄化処理を行わせることができる。そして、排出ガスの温度が低い場合、両電極間に電圧を印加してイオンを移動させることで、第1電極側では酸素イオンが与えられて固形炭素質微粒子の酸化が行われ、第2電極側では窒素酸化物の還元が行われる。

## 【0016】

さらにこの発明の浄化方法は、酸素イオン導電性を有する固体電解質の両面間に電圧を印加させ、カソード側からアノード側へ酸素イオンを供給し、この酸素イオンにより前記固体電解質のアノード側に存在するディーゼル微粒子を酸化させることを特徴としている。このような構成の浄化方法によれば、固体電解質の両面間に電圧を印加させることにより、アノード側に堆積するディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子を酸化させて炭素酸化物とすることができる。例えば、固体電解質のカソード側の面を大気側（大気開放側）とさせ、アノード側の固体電解質の面をディーゼル微粒子を含む排出ガス側とさせることにより排出ガスの浄化を行うことができる。

30

## 【0017】

さらにこの発明の浄化方法は、酸素イオン導電性を有する固体電解質の両面間に電圧を印加させ、カソード側からアノード側へ酸素イオンを供給し、この酸化イオンにより前記固体電解質のアノード側に存在するディーゼル微粒子を酸化させて一酸化炭素を含む炭素酸化物とし、前記ディーゼル微粒子と共に排出ガス中に存在していた一酸化窒素を前記固体電解質のアノード側において酸化触媒を用いて酸化させて二酸化窒素とし、この二酸化窒素を前記アノード側において吸着させ、吸着させた二酸化窒素を前記一酸化炭素によって還元することを特徴としている。

40

## 【0018】

このような構成の浄化方法によれば、固体電解質の両面間電圧を印加させることにより、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を酸化させて炭素酸化物とすることができる。つまり例えば一酸化炭素とすることができる。さらに、排出ガス

50

中に含まれる一酸化窒素と酸素とにより酸化触媒がその一酸化窒素の酸化を促進させ、得られた二酸化窒素を吸着させることができる。そして、ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子を酸化させて得た前記一酸化炭素により、吸着させた窒素酸化物を還元させて窒素ガスとすることができる。従って、ディーゼル微粒子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。

**【0019】**

また、この発明の浄化方法は、イオン導電性を有して一面側に酸素イオンを与え得る多孔質からなる固体電解質の当該一面側から他面側へ未燃焼微粒子を含む排出ガスを通すことにより、当該微粒子を当該一面側に捕集し、捕集したこの微粒子を、前記固体電解質によって前記一面側に与えられた前記酸素イオンにより酸化させることを特徴としている。

10

この方法によれば、未燃焼微粒子を含む排出ガスを、多孔質とされている固体電解質に通すことにより、当該微粒子をその一面側に捕集することができる。そして、捕集された微粒子中の固形炭素質微粒子を一面側において酸化させて炭素酸化物とすることができる。

**【0020】**

また、この場合において、前記固体電解質の他面側に透過した排出ガスに含まれる窒素酸化物を、当該他面側で還元することができる。従って、固体電解質中においてイオンを移動させることにより、固体電解質の一面側で未燃焼微粒子中の固形炭素質微粒子を酸化させて炭素酸化物とすると同時に、他面側では、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。つまり、排出ガス中の固形炭素質微粒子と窒素酸化物の同時浄化が行われる。

20

**【0021】**

さらにこの発明の排出ガス浄化システムは、ディーゼル微粒子及び窒素酸化物を含む排出ガスを通過させる排気流路と、この排気流路の一部に設けられている排出ガス浄化装置とを備えた排出ガス浄化システムであって、前記排出ガス浄化装置は、一面側が前記排気流路からの排出ガスと接触するよう設けられかつ他面側が大気中に設けられると共に酸素イオン導電性を有する固体電解質と、この固体電解質の前記一面側に設けられて窒素酸化物を吸着させる吸着材と、前記固体電解質の一面側に設けられた酸化触媒と、前記固体電解質の前記一面側をアノード側としてかつ前記他面側をカソード側とさせるよう当該固体電解質の両面間に電圧を印加させる印加手段とを備えたことを特徴としている。

30

**【0022】**

このような構成の排出ガス浄化システムによれば、排気流路を流れる排出ガス中に含まれるディーゼル微粒子と窒素酸化物との両者を同時に浄化させ、これらの低減が可能となる。つまり、排出ガス浄化装置において、固体電解質の両面間に電圧を印加させることにより、アノード側に堆積させたディーゼル微粒子中に含まれる固形炭素質微粒子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、排出ガス中に含まれる一酸化窒素と酸素とにより酸化触媒が一酸化窒素の酸化を促進させ、得られた二酸化窒素を吸着させることができる。そして、ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子を酸化させて得た前記一酸化炭素により、吸着させた窒素酸化物を還元させて窒素ガスとすることができる。

40

**【0023】**

また、この発明の排出ガス浄化システムは、燃焼器から排出される未燃焼微粒子及び窒素酸化物を含む排出ガスを通過させる排気流路と、この排気流路の一部に設けられている排出ガス浄化装置と、を備えた排出ガス浄化システムであって、前記排出ガス浄化装置は、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、この浄化構造体は、前記排気流路からの排出ガスを前記第1電極側から前記第2電極側へ通すことにより前記微粒子を当該第1電極側に捕集することができる多孔質とされ、前記第1電極側は、捕集された当該微粒子を、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とされ、かつ、前記第2電極側は、前記浄

50

化構造体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されていることを特徴としている。

#### 【0024】

この構成によれば、排気流路を流れる排出ガス中に含まれる未燃焼微粒子と窒素酸化物との両者をそれぞれ浄化構造体の一面側と他面側とにおいて同時に浄化させることができ、これらの低減が可能となる。排出ガス浄化装置に流れてくる排出ガスを、多孔質からなる浄化構造体を通すことで、未燃焼微粒子を浄化構造体の第1電極側において自動的に捕集することができる。つまり、流れてくる排出ガスを浄化構造体においてフィルタリングすることで未燃焼微粒子を捕集できるため、当該微粒子を捕集するための別のエネルギー源を不要とできる。そして、浄化構造体の第1電極側において、捕集した未燃焼微粒子中に含まれる固形炭素質微粒子を酸化させ二酸化炭素とすることができる。さらに、第2電極側において、浄化構造体を透過した排出ガス中に含まれる窒素酸化物を窒素ガスに還元できる。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

本発明によれば、極めて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。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0026】

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、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う。

30

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。

#### 【0027】

図1に示す固体電解質1はパネル状とされており、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により板状とされているが、第1電極3、および第2の電極4のいずれも酸素の透過性を有するよう多孔質電極とされている。

#### 【0028】

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る。例えばリチ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。

40

#### 【0029】

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てこの一面10側が排出ガス側Gとされる。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。

50



そして、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 とされている。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。

#### 【0030】

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 10 側の堆積面 12 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 12 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。

10

#### 【0031】

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 11 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 10 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 12 としたものであり、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 10 に堆積し印加手段 2 により通電が開始

20

#### 【0032】

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 13 が固体電解質 1 の一面 10 側に接続されている。そして、固体電解質 1 の一面 10 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 13 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通電がされ固形炭素質微粒子 M 自体をアノードとさせる。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 12 に堆積すると、その浄化が自動的に開始される。そして、リード線 13 は固体電解質 1 の一面 10 側にリング状や網目状等に設けられ、これにより固体電解質 1 の一面 10 側の堆積面 12 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 をこのリード線 13 に接触させて浄化が行

30

#### 【0033】

図 3 に示す浄化装置は、図 1 (図 2) に示す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 10 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 10 側に設けられて窒素酸化物を吸

40

#### 【0034】

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 10 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 10 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させるのがよい。例えば第 1 電極 3 を多孔質にされた白金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 としてはバリウムを含むものとできる。図 3 に示す吸着材 5

50

は層状に形成されている。

【0035】

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12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10側の堆積面12に堆積される。なお、この堆積面12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。

10

【0036】

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b1と矢印b2)。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、吸着させた二酸化窒素を、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( $2NO_2 + 4CO \rightarrow N_2 + 4CO_2$ )して、二酸化窒素を窒素としかつ一酸化炭素を二酸化炭素とさせる(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。

20

【0037】

また、ディーゼル微粒子の堆積面12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( $NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O^*$ )される際に(矢印b1)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。

【0038】

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( $O^*$ )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ている。

30

【0039】

これは、活性酸素により窒素、一酸化窒素が再合成( $N_2 + 2O^* \rightarrow 2NO$ 、 $NO + O^* \rightarrow NO_2$ )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、ディーゼル微粒子中の固形炭素質微粒子Mを酸素イオンにより酸化させて得た一酸化炭素により、吸着材5に吸着させた二酸化窒素を還元させて窒素に生成したにもかかわらず、生成した窒素を再度活性酸素により酸化させて窒素酸化物とさせ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。

40

【0040】

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に示すものと同様とされる。

50

## 【 0 0 4 1 】

排出ガス浄化装置 8 は制御装置 1 7 と接続され、制御装置 1 7 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 1 8 を有しており、帯電装置 1 8 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 1 2 ( 図 3 参照 ) に堆積させる。

## 【 0 0 4 2 】

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 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 1 0 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 1 1 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 1 0 側に設けた第 1 電極 3 をアノード側としてかつ他面 1 1 側に設けた第 2 電極 4 をカソード側とさせるよう固体電解質 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。

## 【 0 0 4 3 】

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 1 6 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る。なお、固体電解質 1 は交互に裏返されて積層状とされ、隣り合う固体電解質 1、1 の一面 1 0、1 0 同士又は他面 1 1、1 1 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 1 9 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 2 0 が形成されている。この固体電解質層 2 0 が排出ガス浄化室 1 6 内に設けられている。

## 【 0 0 4 4 】

そして複数枚の固体電解質 2 0 の各隙間においてスペーサ部材 1 9、1 9 間に排出ガス用流路 2 1 又は空気用流路 2 2 が形成される。つまり、固体電解質層 2 0 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 2 1 と、空気用流路 2 2 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 1 0、1 0 間が排出ガス用流路 2 1 とされ、隣り合う固体電解質 1、1 の他面 1 1、1 1 間が空気用流路 2 2 とされる。

また、排出ガス用流路 2 1 を構成する隙間のスペーサ部材 1 9 の向きと、空気用流路 2 2 を構成する隙間のスペーサ部材 1 9 の向きとは、同方向としたり ( 図示せず ) 又は所定の角度で向きを変えることができ、図 6 においては、空気用流路 2 2 を構成する隙間のスペーサ部材 1 9 が排出ガス用流路 2 1 のスペーサ部材 1 9 に対して 90° 向きを変えて設けられており、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 2 1 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 2 2 とが交互に形成されている。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 2 1 に送られ、空気用流路 2 2 を排出ガス浄化室 1 6 の外部の大気側 A と連通させ、空気が空気用流路 2 2 に送られる。これにより、排出ガス用流路 2 1 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 2 1 に面する固体電解質 1 の一面 1 0 側の堆積面 1 2 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。

## 【 0 0 4 5 】

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 1 6 内に、筒状とされた固体電解質 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 1 1 側が内側面

10

20

30

40

50

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 とされる一面 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、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。

【0046】

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。

【0047】

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るため、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させる固体電解質 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。

【0048】

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されて、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 とされ、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とできる。さらに、断面 U 字形とされた固体電解質 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、連結された固体電解質 1 により排出ガス浄化室 16 が排出ガス側 G の空間と大気側 A の空間とに区画されている。

【0049】

さらに、断面 U 字形とされた固体電解質 1 の内側にパイプ状の排気導管 26 が固体電解質 1 の内側面と隙間をもって挿入され、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、連結された複数の固体電解質 1 により区画された排出ガス浄化室 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。

【0050】

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

10

20

30

40

50

内側面との間に電解を形成し、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、帯電されたディーゼル微粒子は効率よく固体電解質 1 の堆積面 1 2 に集塵される。そして、堆積面 1 2 に堆積したディーゼル微粒子が浄化される。

【0051】

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 2 6 内を流れる。排気導管 2 6 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 2 4 における堆積面 1 2 に捕捉される。排出ガスはさらに排出導管 2 6 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 1 8 により帯電されたディーゼル微粒子は、同じく帯電装置 1 8 により形成された電界により、固体電解質 1 の側壁 2 3 における堆積面 1 2 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 2 4 における慣性捕集作用と、帯電装置 1 8 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。

10

【0052】

次に、本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。

20

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 1 0 側と他面 1 1 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 3 0 を備えている。

【0053】

固体電解質 1 はパネル状とされており、その一面 1 0 に第 1 電極 3 を積層させ、他面 1 1 に第 2 電極 4 を積層させて、浄化構造体 3 0 が構成されている。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。

30

【0054】

そして、この浄化構造体 3 0 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されている。つまり、浄化構造体 3 0 のうちの固体電解質 1 が多孔質とされており、かつ、第 1 電極 3 と第 2 の電極 4 が多孔質電極とされている。浄化構造体 3 0 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。

【0055】

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、捕集されたディーゼル微粒子の固形炭素質微粒子 M を酸化させることができる。

40

また、浄化構造体 3 0 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こととなる。つまり、この浄化構造体 3 0 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されており、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、窒素酸化物を還元する還元部とされている。つまりこの浄化装置は、浄化構造体 3 0 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。

【0056】

50

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、この制御手段 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 34 を備えている。さらに、制御手段 31 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 35 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が可能となり、前記同時浄化が可能である。

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 30 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 35 が両電極 3, 4 間をバイパス回路部 34 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。

#### 【0057】

そして制御手段 31 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 35 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。

#### 【0058】

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 10 側から他面 11 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 10 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が生じることによって、一面 10 側に酸素イオンを与えるように固体電解質 1 の他面 11 側から一面 10 側へイオンを移動させ、一面 10 側において捕集したディーゼル微粒子を、酸素イオンにより酸化させることにより行われる。図 10 においては、固体電解質 1 の他面 11 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、その酸素イオンを一面 10 側である第 1 電極 3 側に供給している。これにより、捕集され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 30 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 30 よりもさらに下流側へと排出される。

#### 【0059】

さらに、浄化構造体 30 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 11 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 30 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

10

20

30

40

50

希薄運転状態では  $CeO_2$  が安定した状態となる ( $Ce_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2CeO_2$  : 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 ( $2CeO_2 + 2e^- \rightarrow Ce_2O_3 + O^{2-}$ )。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 ( $Ce_2O_3 + NO \rightarrow 2CeO_2 + 1/2N_2$ )。

#### 【0060】

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金属とされ、例えばカリウムやバリウムなどがある。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 としては白金があり、また、多孔質からなる第 2 電極 4 自身を酸化触媒 6 とすることができる。

10

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) とされている ( $BaO + CO_2 \rightarrow BaCO_3$ )。

#### 【0061】

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 ( $NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O^{2-}$ ) 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。

20

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 ( $BaCO_3 + 2NO_2 + O \rightarrow Ba(NO_3)_2 + CO_2$ )、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 ( $Ba(NO_3)_2 + 2e^- \rightarrow BaO + N_2 + 2O_2 + O^{2-}$ )。

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。

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。

30

#### 【0062】

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。

#### 【0063】

以上のような本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 は多孔質とされてい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 側へ流出するが、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。

40

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

50

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  $\text{NO}_x$  の再合成が抑制されると共に、第 1 電極 3 側に捕集され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。

#### 【0064】

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ーに  $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒を担持させたものであるが、通常  $\text{NO}_x$  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、本発明の浄化装置によれば、固形炭素質微粒子 M と  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  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、本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。

10

#### 【0065】

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、本発明の浄化装置は、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。

20

#### 【0066】

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、使用される固体電解質 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、セリア系固体電解質、又は熔融炭酸塩型のもの等があり、ジルコニアの場合 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。

30

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てもよい。そして、本発明において印加手段 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。

#### 【0067】

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させる（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されている。

40

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  $\mu\text{m}$  以上で 5 mm 以下とするのがよく、好ましくは 5  $\mu\text{m}$  以上で 50  $\mu\text{m}$  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。多孔質とされている第 1 電極 3 における孔（空洞）の平均孔径は 0.5  $\mu\text{m}$  以上で 100  $\mu\text{m}$  以下とするのがよく、好ましくは 1  $\mu\text{m}$  以上で 10  $\mu\text{m}$  であり、気孔率は

50



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 $\mu$ m以上で5mm以下とするのがよく、好ましくは10 $\mu$ m以上で500 $\mu$ 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。多孔質とされている固体電解質1における孔(空洞)の平均孔径は0.5 $\mu$ m以上で100 $\mu$ m以下とするのがよく、好ましくは1 $\mu$ m以上で30 $\mu$ 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。

10

窒素酸化物の分解極となる第2電極4は、その厚さが1 $\mu$ m以上で5mm以下とするのがよく、好ましくは5 $\mu$ m以上で50 $\mu$ 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。多孔質とされている第2電極4における孔(空洞)の平均孔径は0.5 $\mu$ m以上で100 $\mu$ m以下とするのがよく、好ましくは1 $\mu$ m以上で30 $\mu$ 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。

20

#### 【0068】

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、本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

30

#### 【0069】

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、例えば、焼成の際に含有させておいた微小溶融材料(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)によって形成されている。

#### 【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。

40

#### 【0071】

この排出ガス浄化装置8は図10に示した浄化装置とされており、この装置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

50

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とを有する構成とされている。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の内周面に壁状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）が軸方向とされている。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の表面とが第1電極3側とされており、その反対側の面である筒状部32の外面（外周面と端面）とこの外面と連続している板状部33の裏面とが第2電極4側とされている。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。

#### 【0073】

また、以上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ヒドロカーボン（HC）も含まれており、このヒ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、本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、本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。

#### 【0074】

そして、図1～図4及び図10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、本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。

#### 【0075】

以上の浄化装置、浄化方法、及び、排出ガス浄化システムは、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、本発明を適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0076】

【図1】本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。

10

20

30

40

50

【図5】本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】本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】窒素酸化物の還元のみカニズムを説明する説明図である。

【図12】窒素酸化物の還元のみ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。

10

【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。

【符号の説明】

【0077】

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

6 酸化触媒

7 排気流路

8 排出ガス浄化装置

10 一面

11 他面

30 浄化構造体

31 制御手段

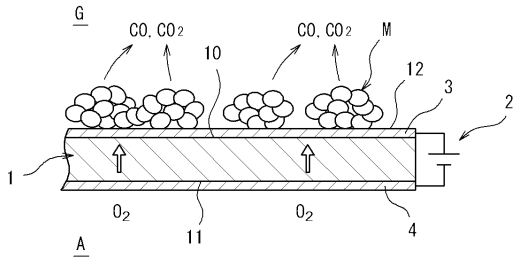
A 大気側

G 排出ガス側

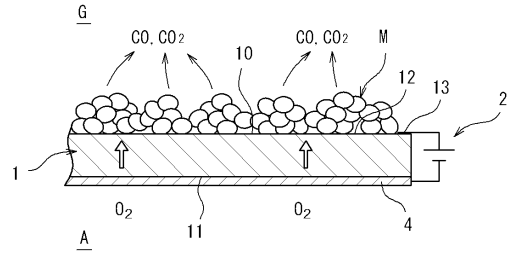
M 固形炭素質微粒子

20

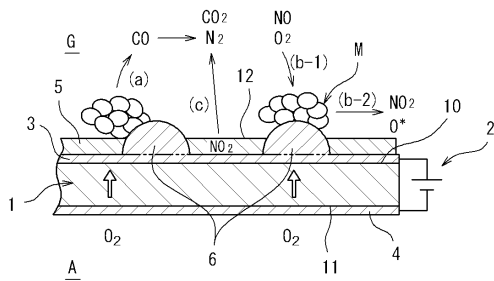
【 図 1 】



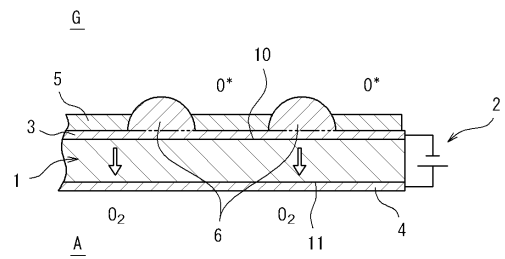
【 図 2 】



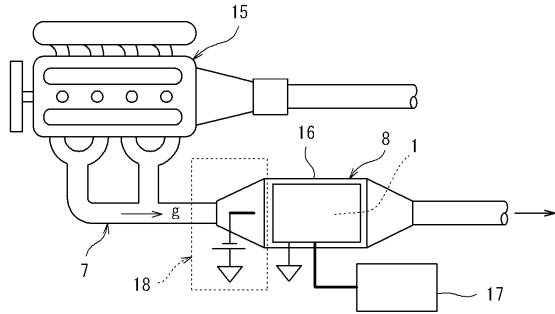
【 図 3 】



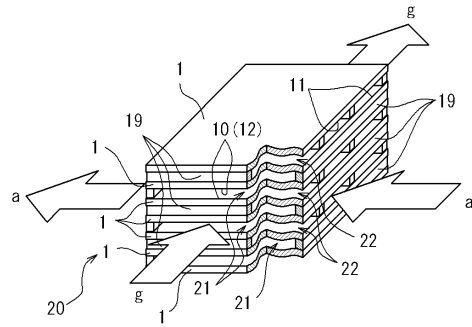
【 図 4 】



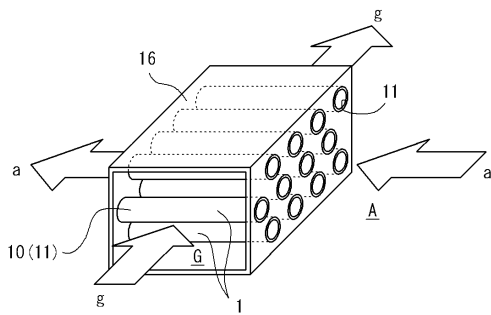
【 図 5 】



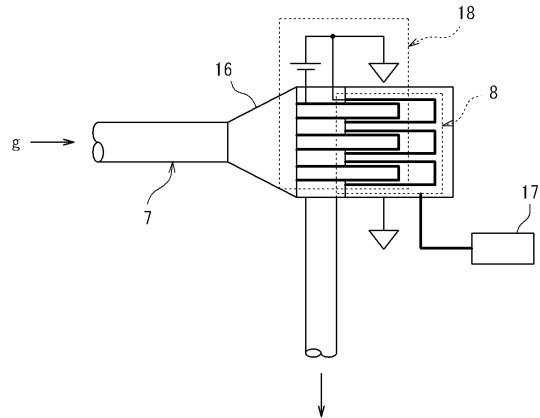
【 図 6 】



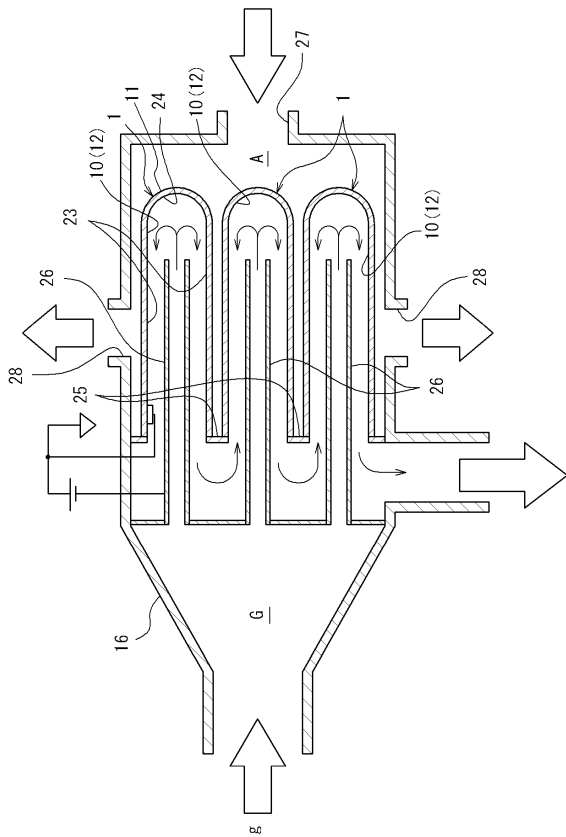
【 図 7 】



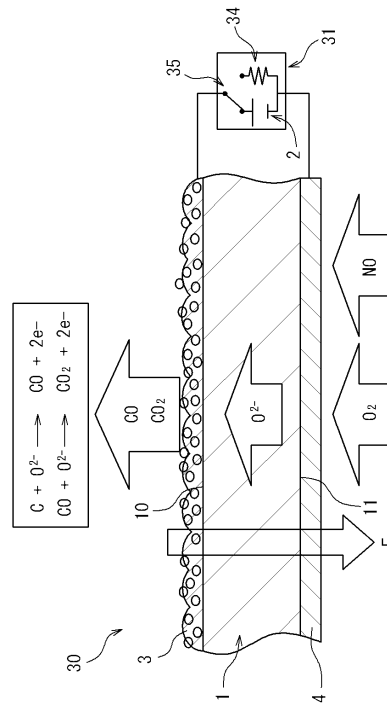
【 図 8 】



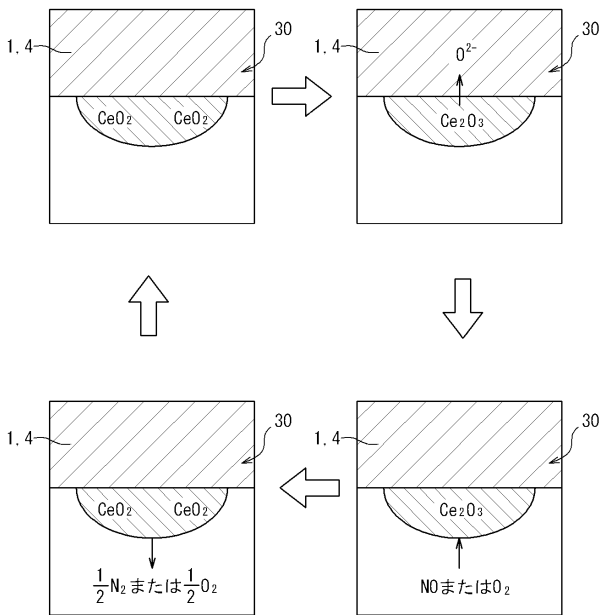
【図 9】



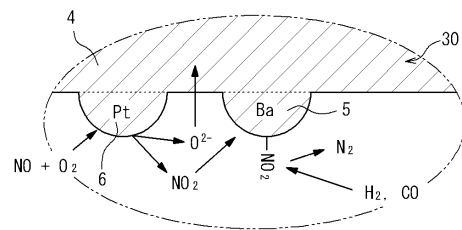
【図 10】



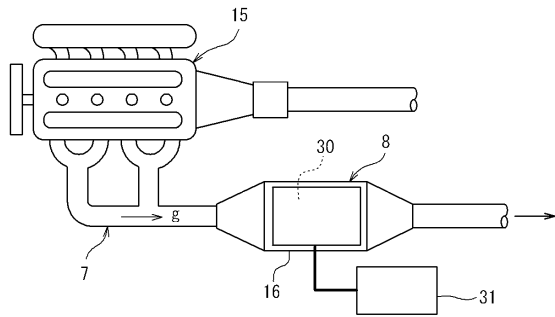
【図 11】



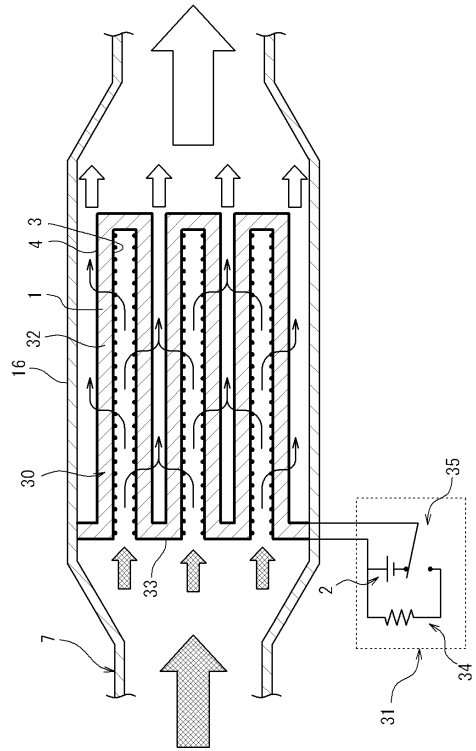
【図 12】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



---

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 0 1 D 53/56</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	53/36	Z A B
<b>B 0 1 D 53/74</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	53/36	1 0 3 C
		B 0 1 D	53/34	1 2 9 C

Fターム(参考)	4D002	AA12	AC10	BA08	CA07	DA11	DA21	EA02				
	4D006	GA41	KA02	KA31	KB12	KB14	KB30	KD01	MC03	PB17	PB62	
												PC69
	4D048	AA06	AA14	AB01	AB02	AB06	BA14X	BA15X	BA19X	BA30X	BA41X	
												BB03
												BB05
												BB12
												CC38
												CC41
												DA01
												DA20
												EA02
												EA04
	4G066	AA12B	AA23B	BA03	CA01	CA28	DA02	GA20				