T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	三元触媒粒子メンブレンフィルターの流体せん断応力耐久性に関する研究
Title(English)	Durability of Three-Way-Catalyst-Particles Membrane Filter for Fluid-Dynamic Shear Stress
著者(和文)	荒井柊人, 藤井慎平, Koko Phyozin, Suteerapongpun Teerapat, 花村克悟
Authors(English)	Shuto Arai, Shimpei Fujii, Phyozin Koko, Teerapat Suteerapongpun, Katsunori Hanamura
出典(和文)	自動車技術会論文集, Vol. 54, No. 3, pp. 566-573
Citation(English)	Transactions of Society of Automotive Engineers of Japan, Vol. 54, No. 3, pp. 566-573
発行日 / Pub. date	2023, 5
権利情報 / Copyright	(c) 2023 公益社団法人自動車技術会

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

三元触媒粒子メンブレンフィルターの流体せん断応力耐久性に関する研究*

荒井 柊人[1)]　藤井 慎平[1)]　Koko Phyozin[1)]　Suteerapongpun Terrapat[1)]　花村 克悟[1)]

Durability of Three-Way-Catalyst-Particles Membrane Filter for Fluid-Dynamic Shear Stress

Shuto Arai　Shimpei Fujii　Koko Phyozin　Suteerapongpun Terrapat　Katunori Hanamura

Durability of a three-way-catalyst particles membrane filter was investigated experimentally. After manufacturing of the membrane filter similar to trapping of soot, a working-gas flow was changed from a wall flow type to a straight flow type to make a constant shear stress on the surface of the membrane. Then, by integrating the fitting curve of peeling rate obtained from the experimental points from zero to infinite time, the total peeling percentage was calculated.

KEY WORDS: **Heat engine, particulate filter, measurement/diagnosis/evaluation** (A1)

1. まえがき

持続可能な社会の実現のために，自動車等をはじめとする運輸機器に対して一層の環境配慮が求められている．販売台数が多い小型自動車においては，燃費向上や炭酸ガス排出量低減を目的として，直噴ガソリンエンジンがハイブリッドも含めて広く普及している[(1)]．従来のようなガソリン吸気ポート噴射による完全予混合燃焼とは異なり，2000 年初頭から導入されたガソリン筒内直噴により少なからず粒子状物質(Particulate Matters; PMs)がガソリンエンジンにおいても排出されることになる．このため，従来の三元触媒(Three-Way-Catalyst; TWC)に加えてガソリン微粒子フィルター(Gasoline Particulate Filter; GPF)の装着がゼロエミッションに向けて必須となっている．この GPF や DPF(ディーゼル微粒子フィルター(Diesel Particulate Filter; DPF))は，コージライトや炭化ケイ素により作製されており，10～20μm の空孔を伴う多孔質壁により微粒子を捕集しようとするものであるが，その初期捕集率はおよそ 50%と極めて低く，PM の捕集にともないその捕集率は 100%に近づくもののその過程である表面空孔捕集において大きな圧力損失が生じることが分かっている[(2),(3)]．したがって，ゼロエミッション達成およびカーボンニュートラル社会の実現のためには捕集初期から 100%捕集効率を維持しつつ従来に比べて低圧力損失となる排ガス処理システムが必要である．また，エンジンとモーターのハイブリッド式パワーユニットやe-fuel の導入も考慮し後処理システムの小型化や多様性にも対応する必要がある．

著者らは，スス捕集過程の電子顕微鏡タイムラプス可視化により得られた知見を基に，PM 堆積時の圧力損失を低減しつつ，PM 捕集効率が初期から 100%となるように，直径 1～2μm の TWC 粒子をススケーキ層のように予め既存のコージライト製 GPF に堆積させた，TWC 粒子メンブレンフィルターを提案している[(4)]．これにより三元触媒機能とフィルター機能が一体化され，従来に比べほぼ同程度の浄化性能とほぼ 100%の初期捕集効率が得られている．また，PM 捕集時の圧力損失も従来に比べて低く，これは TWC 粒子フィルターの平均空孔径が 2～4μm と小さいものの，空隙率が 64%と高いことに起因している[(5)]．

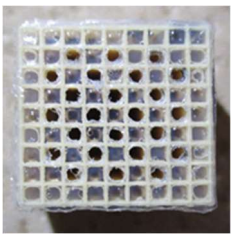
しかしながら，この TWC 粒子メンブレンフィルターがどのように多孔質構造を維持しているのか，あるいはその強度などについては明らかになっていない．本研究では，この TWC 粒子フィルターの耐久性を定量的に評価する手法を提案し，TWC 粒子の剥離率を明らかにしたので報告する．

2. 実験方法

2.1. 実験用サンプルの準備

既存のコージライト製フルサイズ GPF から縦横 9×9 の流路，長さ 10mm 余りの実験用サンプルを切り出す．切り出したサンプルを溶かしたワックスに含侵し，ワックスが固化した後にその両端面を研磨し，長さ 10mm とする．その後ワックスをエタノールで溶解させた後に 800℃にて加熱処理することでワックスを除去する．その後初期重量を測定し，水性接着剤にて熱収縮性フィルムをその両面に張り付ける(図 1(a))．

(a) after covered by a heat-shrinkage film



(b) after alternatively opened by a soldering iron

Fig. 1 Miniature-sized GPF with a wall flow structure by a heat shrinkage film plug

*2022 年 10 月 31 日受理．2022 年 10 月 13 日　自動車技術会秋季学術講演会において発表．

1)東京工業大学(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2 - 12 - 1)

そして入口と出口が互い違いにプラグされるように温度調節可能なニードル半田ごてを用いてフィルムに穴を開ける(図1(b)). これによりサンプルの内部は従来GPFのようにウォールフロー構造となる.

2.2.　TWC粒子メンブレン層の形成

図2に凝集TWC粒子メンブレンフィルター製作装置を示す. 従来から利用されている三元触媒微粒子（平均粒径 200nm, Al_2O_3: 47.7%, ZrO_2: 26.1%, CeO_2: 18.3%, LaO_3: 3.3%, Nd_2O_3: 2.9%, PdO: 1.4%, Rh_2O_3: 0.26%）の懸濁液を超音波噴霧器により水滴径5～10μmに霧化する. この水滴群はキャリアガス（窒素ガス）によって配管系に導かれ, さらに希釈ガス（窒素ガス）と混合した後, 蒸発管へ送り込まれる. この蒸発管を通過する際に水滴中の水分が蒸発し, 水滴中に含まれていた三元触媒の微粒子(平均粒径 200nm)のみが凝集することにより図3に示したような直径1.5μm程度の球状の凝集TWC粒子が得られる.

この凝集したTWC粒子が, 作動ガスとともに既存GPF壁を通過する際に捕集されることにより TWC 粒子メンブレンが形成される. このとき, GPFの入口と出口の圧力を測定し, 凝集TWC粒子の堆積に伴う圧力損失をモニターする. 著者らの従来の研究[6]により, 堆積初期から粒子による架橋過程を示す下に凸の圧力上昇, その後の基材 GPF の表面空孔堆積を示す上に凸の圧力上昇, さらにケーキ層堆積を示す線形の圧力上昇を検知することにより, 既存 GPF 表面における堆積量を推測できる. なお, このTWC粒子メンブレンフィルターの製作は, 全て表1に示す室温における作動ガス条件を用いて行った.

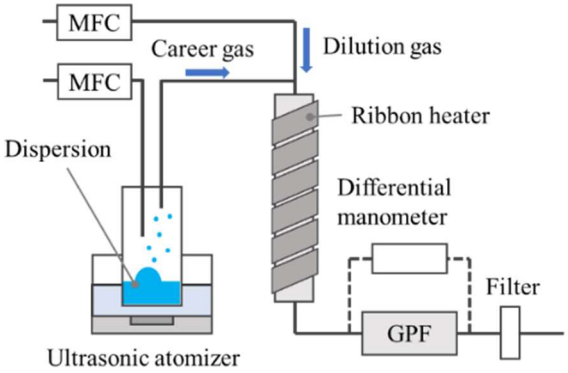


Fig. 2 Three-Way-Catalyst particle deposition setup

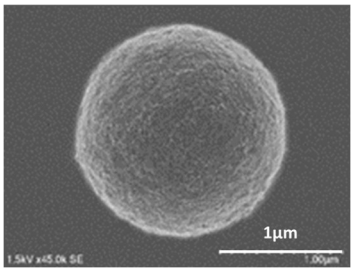


Fig. 3 Agglomerated TWC-particle

Table 1 Three-way-catalyst particle deposition conditions

Flow rate	0.325 LPM
Superficial velocity	5.4 mm/s
Space velocity (SV)	19600 /h

2.3.　サンプル焼成およびTWC粒子堆積重量測定

図4に, 温度700℃, 800℃, 900℃における焼成プログラムを示す. 焼成の際の昇温および降温速度は±2.5℃/min とし, 保持時間はいずれも 4 時間とした. また, ウォッシュコートGPFの焼成方法[7]を参考に, 100℃において 1 時間保持し水分を完全に取り除いたのちに焼成を行った. 予備実験においてTWC 粒子層が厚い場合には焼成の際に基材 GPF 壁も含めてクラックが生じることが明らかとなったため, 基材 GPF の表面空孔堆積後に一旦焼成を行い(一段階焼成), その後さらにTWC粒子をケーキ層まで堆積させた後再度焼成する二段階焼成を行なった.

図5に堆積前の基材GPF壁面(a), およびこれらの工程を経て製作された, 表面空孔堆積および一段階焼成後のメンブレン(b), ケーキ層堆積および二段階焼成後のメンブレン(c)を示す. これらは700℃, 4時間保持の焼成条件である. 図5(a)の基材GPF壁表面には多くの表面空孔が確認できる. 図5(b)ではその表面空孔へのTWC粒子堆積が終了しているものの少なからず基材の凹凸や表面うねりに伴う斑模様が確認できる. さらにその表面にTWC粒子が堆積しケーキ層が形成されると図5(c)に示されるように均一なメンブレン層表面となっている.

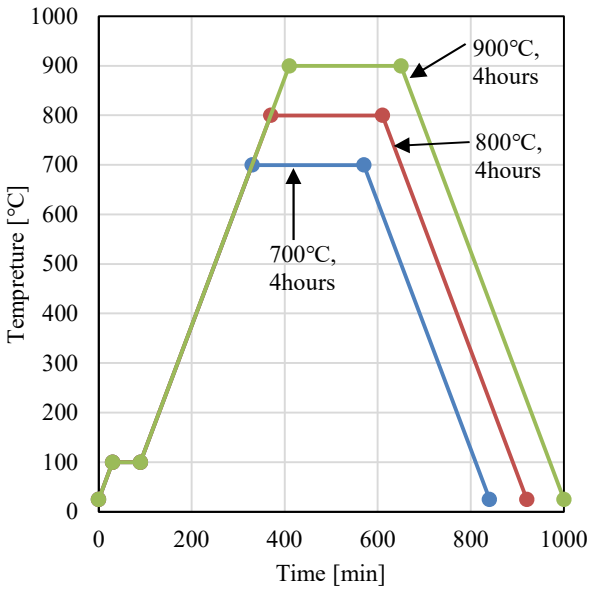
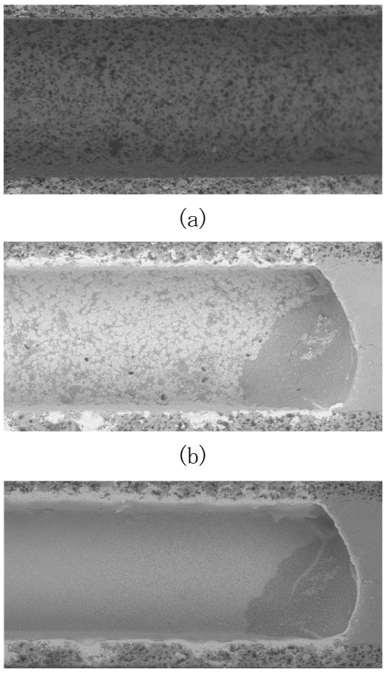


Fig. 4 Program of sintering for the maximum temperature of 700°C, 800°C and 900°C and retention time of 4 hours



(a)

(b)

(c)

Fig. 5 Samples before deposition (a), after surface pore deposition and the first sintering (b) and after cake layer deposition and the second sintering (c)

本研究では基材 GPF の表面空孔堆積が終了（初期から 40Pa の圧力上昇後）した TWC 粒子メンブレン(Fig. 5(b))と，そこからさらにケーキ層まで堆積（初期から 80Pa の圧力上昇後）させた TWC 粒子メンブレン(Fig. 5(c))を耐久性評価の対象とした．なお，この焼成工程において熱収縮フィルムは完全に焼失する．堆積した TWC 粒子層の重量は，この焼成を終えたサンプルの重量と初期重量の差から求められる．このとき，基材 GPF の重量は空間の湿度により大きく左右されるため，全てのサンプルの秤量は，湿度 30%に調整されたグローブボックス内に 12 時間以上安置した後に行った．湿度 1 ポイントの差（30%と 31%）により剥離率に約 0.1%の誤差が生ずることを確認している．

2.4. 剥離実験用サンプルおよび剥離実験

焼成を終えたサンプルの流路がストレートフロー構造となるように，TWC 粒子が堆積していない流路の入口と出口を，セラミック接着剤を用いて目封じする．その目封じされたフィルターサンプルを図 6 に示す．このサンプル重量を測定したのち，所定の流量をサンプルに導入し剥離実験を行う．所定の時間ごとにサンプルの重量を測定し，その時間内に剥離した TWC 粒子重量を求め，初期に堆積した TWC 粒子重量との比を剥離率として求めた．

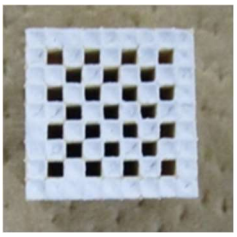


Fig. 6 Sample for peeling rate experiment

3. 実 験 結 果

3.1. TWC 粒子堆積過程と圧力損失上昇

TWC 粒子メンブレン製作過程における TWC 粒子堆積過程の圧力損失を図 7 に，その時のタイムラプス可視化における基材 GPF 断面 SEM 像を図 8，図 9，図 10，図 11 に示す．GPF 壁面に流入する作動ガスの空塔速度は 5.4mm/s である．このため，初期圧力損失は 8Pa と小さい．TWC 粒子の堆積とともに，およそ 350 秒後には圧力損失は 20Pa となり，図 9 および図 10 に示すように表面空孔のネック部（赤丸線内）に TWC 粒子による架橋の形成が完了しようとしている．これは図 7 において圧力損失上昇の変曲点近傍であることがわかる．さらに表面空孔に TWC 粒子が堆積する（図 10 および図 11）ことにより，図 7 に示すように圧力損失上昇は上に凸となり表面空孔堆積が完了する．その後，時間とともに線形に圧力損失が上昇するケーキ層堆積へと移行する[6]．

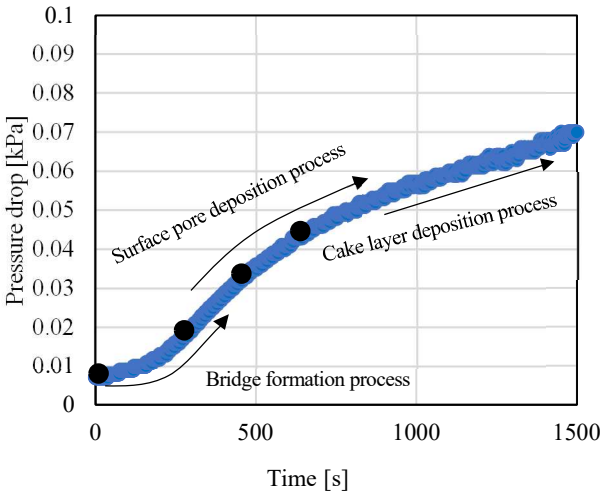


Fig. 7 Pressure drop increase during TWC-particles deposition on a sample for a visualization experiment

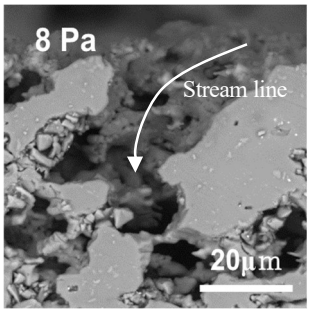


Fig. 8 SEM image of the conventional GPF cross-sectional area around surface pore without TWC-particle

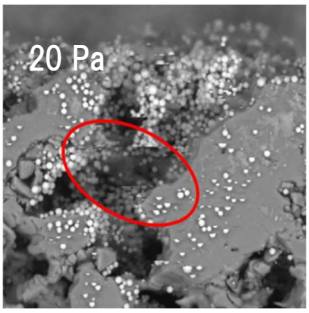


Fig. 9 SEM image of TWC-particles deposition around bridge formation completion

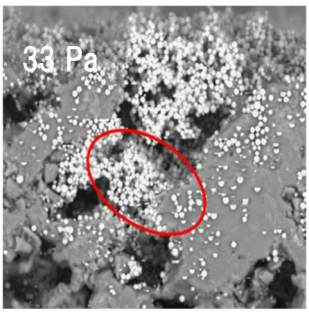


Fig. 10 SEM image of TWC-particles deposition during surface pore accumulation

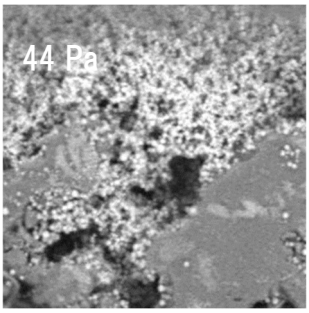


Fig. 11 SEM image of TWC-particles deposition around the completion of surface pore accumulation

3.2.　剥離速度とフィッテング曲線

表 2 に，剥離実験開始からの累積時間 10 分後，40 分後，100 分後，160 分後，1600 分後におけるサンプル重量と初期サンプル重量との差を示す．このときのサンプルは，表面空孔堆積後（初期圧力損失から 40Pa 上昇）の TWC 粒子メンブレン層であり，メンブレンのみの重量は 35.96mg であった．焼成温度は 700℃，4 時間保持である．また，ストレートフローチャネル内の流速は 7.1m/s である．これは一般的な粒子状物質捕集時の空塔速度である 2.5cm/s から算出できるチャネル内平均速度 4.7m/s（入口 9.4m/s 及び出口プラグ直前 0m/s の算術平均）の 1.5 倍に相当する．累積時間とともにサンプル重量が減少しているが，160 分後から 1600 分後の間に剥離した TWC 粒子粒状はわずか 0.05mg に留まっている．また，1600 分後における剥離量 1.19mg は実験前のメンブレン重量 35.96mg の 3.31%に留まっている．

表 3 に，この累積時間表示を各時間間隔の単位時間当たりの剥離率，つまり剥離速度として示す．例えば，初期から 10 分後までの 10 分間では 0.05562%/min. の平均剥離速度となる．ここで，表 3 左欄カッコ内の数値は各時間間隔中心の（初期からの）経過時間を示す．例えば，2 行目の 10～40(25)の場合，時間間隔 30 分間（累積時間 10 分後～40 分後）の中心は 15 分であり，これに 1 行目の累積時間 10 分を足した時間が，10 分後から 40 分後の平均剥離速度を示す（初期からの）経過時間となる．経過時間とともに剥離速度が急激に減少していることがわかる．

図 12 には表 3 のカッコ内の経過時間に対する平均剥離速度が示されている．時間とともに平均剥離速度が急激に減少し，1600 分以降では秤量が困難となるほどに達している．そこで，この平均剥離率の時間変化を指数関数として表現することを試みた．図 12 には以下の式(1)により記述されるフィッティング曲線が同時に示されている．

Table 2 Weight of TWC particles peeled off with elapsed time

Elapsed time [min]	Sample weight [g]	Weight of particles peeled off [g]
initial	1.09731	
10	1.09711	0.00020
40	1.09670	0.00061
100	1.09638	0.00093
160	1.09617	0.00114
1600	1.09612	0.00119

Table 3 Peeling rate with time

Time interval [min]	Peeling rate [%/min]
0 ～ 10 (5)	0.05562
10 ～ 40 (25)	0.03801
40 ～ 100 (70)	0.01483
100 ～ 160 (130)	0.00973
160 ～ 1600 (880)	0.00010

$$Peeling\ rate = Be^{-At} \quad (1)$$

ここで，tは経過時間であり，A は実験点を用いた最小二乗法により決定され，B は t =0 に近い2つの実験点を通る直線の縦軸切片の値とした．このフィッティング曲線を初期から無限時間まで積分することにより，無限時間の剥離実験により得られる全剥離率が推定できる．その値は 3.35%である．一方，剥離実験により得られた 1600 分後の剥離率は3.31%である．先述のグローブボックス内の湿度誤差から生ずる秤量誤差は剥離率 0.1%の誤差を生ずることから考えると，1600 分後の剥離率は無限時間後の剥離率としても十分耐えられることがわかる．

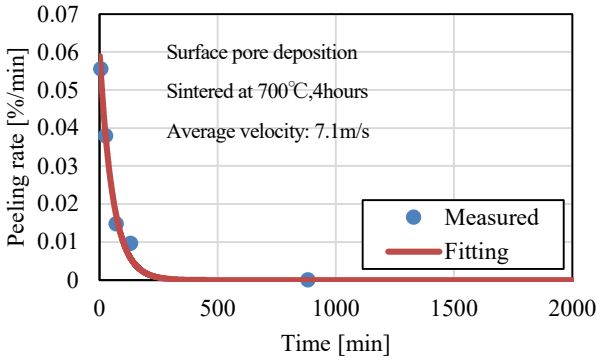


Fig. 12 Peeling rate with elapsed time

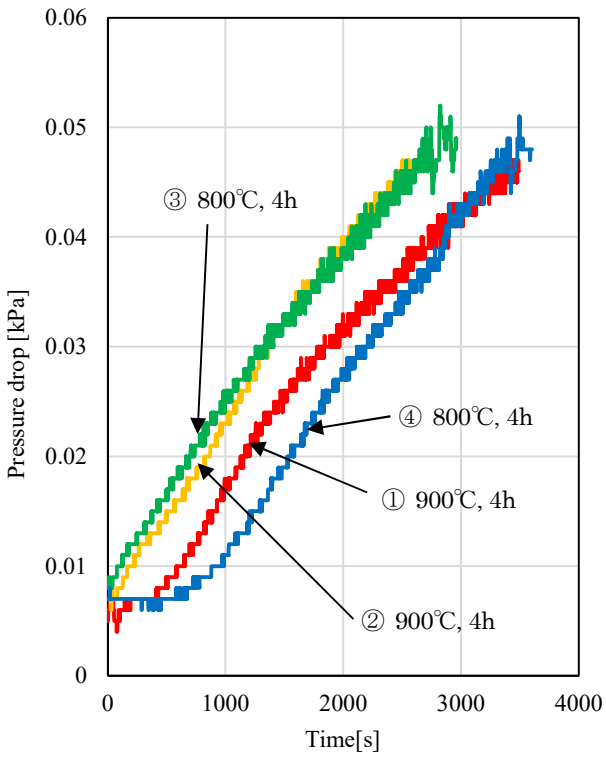


Fig. 13 Pressure drop increase during TWC-particle deposition up to surface pore accumulation completion

3.3. 表面空孔堆積メンブレン層の剥離実験

図 13 には，表面空孔堆積 TWC 粒子メンブレン層の作製時の圧力損失上昇を示す．いずれも初期圧力損失から 40Pa の圧力損失上昇に達した際に堆積を終了させたメンブレン層である．また，サンプル番号と焼成温度その保持時間がそれぞれ記されている．なお， TWC 微粒子スラリーからの噴霧量が必ずしも一定とはならないため，実験によっては図 7 のような時間とともに S 字曲線を描く圧力損失上昇とはならないが，スラリー内の TWC 濃度が等しく空塔速度も等しければ単位時間あたりに供給される TWC 粒子数に関わらず空隙率の等しいメンブレン層が製作できることから，圧力損失上昇をモニターすることによりメンブレン層厚みを推定できることをここに記す．3.2 節にて無限時間後の剥離率をフィッティング曲線にて推定する際の焼成温度は 700℃であるが，実験はそれに加えて表 4 に示されるように 800℃ (Sample ③と④)，900℃ (Sample ①と②) について行った．このとき，TWC 粒子メンブレン構造を維持する成分のなかでアルミナのガラス転移温度が最も低く，およそ 900℃である．したがって，各温度において焼成しても図 3 に示した球形を維持しメンブレン構造に及ぼす影響はほとんどないと考えられる．後に示すように，表面空孔堆積後とその焼成後の圧力損失がほぼ等しいことからも影響がないことがわかる．

Table 4 Initial and final pressure drop of each sample (Surface pore deposition)

Sample number	Initial pressure drop [Pa]	Final pressure drop [Pa]	Sintering temperature [℃]
Sample①	6	46	900
Sample②	6	46	900
Sample③	8	48	800
Sample④	8	48	800

図 14 には，この表面空孔堆積 TWC メンブレン層の平均剥離速度の経時変化を示す．ストレートフローチャネル内の平均流速は 9.4m/s とした．これはフルサイズ GPF チャネル内部の平均流速 4.7m/s の 2 倍，すなわち GPF における入り口チャネル内の最大流速である入口流速と等しい流速である．さらに指数関数によるフィッティング曲線も同時に図 14 に示す．この条件においても平均剥離速度は時間とともに急激に減少し，指数関数を用いたフィッティング曲線から 250 分後には無視し得るほど平均剥離速度が小さくなっていることがわかる．表 5 にはこの指数関数を初期時間から無限時間まで積分して得られた全剥離率を示す．温度 800℃により焼成された TWC 粒子メンブレンの剥離率が 2.69%(Sample ③) あるいは 1.23% (Sample ④) であるのに対して，温度 900℃により焼成したメンブレンの剥離率が 4.20% (Sample ①) あるいは 4.49% (Sample ②) と高くなっている．

図 15 には横軸を焼成温度として，流速 9.4m/s における表 5 の結果と，流速 7.1m/s における図 12 の結果および秤量限界となった 800℃と 900℃の結果を示す．先述したように流速 7.1m/s においては，焼成温度を 800℃以上とすることで剥離は無視し得るほど小さくなるが，流速が 9.4m/s となると，焼成温度を 800℃や 900℃と高くしても剥離することがわかる．さらに焼成温度 900℃の場合の方が 800℃に比べて剥離率が高いことが示されている．TWC 粒子において 47.7%を占めるアルミナのガラス転移温度はおよそ 900℃であることから考えると温度が高いほど剥離率が低くなると考えられるが，これに加えて，基材のコージライト製 GPF と TWC 粒子の熱膨張係数が数倍異なることから，表面空孔堆積メンブレンでは，基材との接合部からの剥がれが多いことが考えられる．

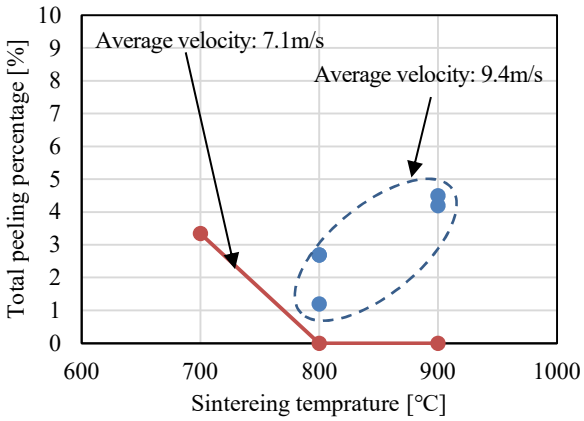


Fig. 15 Total peeling percentage with sintering temperature (Surface pore deposition)

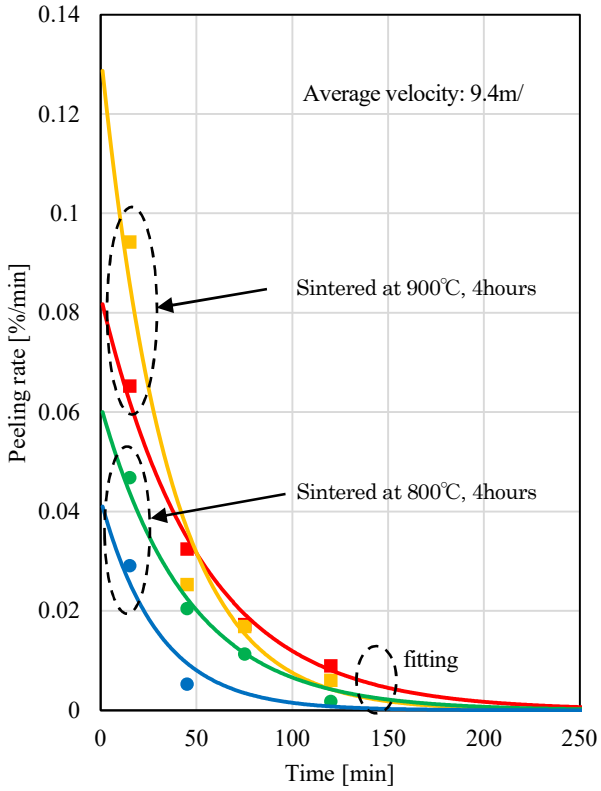


Fig. 14 Peeling rate of TWC-particle membrane (Surface pore deposition)

Table 5 Peeling percentage of each sample (Surface pore deposition)

Sample number	Measured peeling percentage [%]	Total peeling percentage [%]
Sample①	3.99	4.20
Sample②	4.46	4.49
Sample③	2.47	2.69
Sample④	1.03	1.23

3.4.　ケーキ層堆積メンブレン層の剥離実験

図 16 にケーキ層堆積メンブレン層の製作過程の圧力損失上昇を示す．この場合には表面空孔堆積後（図 16 中の 1st step deposition 後）に一旦所定の温度で焼成し，その後再び初期から 80Pa の圧力損失上昇まで TWC 粒子を堆積させ（図 16 中の 2nd step deposition），再び同じ所定温度で 2 回目の焼成を行っている．このとき，各サンプルにおいて 1st step deposition 後の圧力損失と，それを焼成した後の圧力損失が概ね等しく、圧力損失上昇が連続していることがわかる．すなわちいずれの焼成温度においてもメンブレン構造が焼成前後においてほとんど変化ないことが示されている．また，いずれのサンプルにおいても 2 回目の堆積過程ではほぼ線形に圧力が上昇しケーキ層堆積となっていることがわかる．表 6 に示すように，Sample⑤と⑥は焼成温度 900℃，Sample⑦は 800℃である．

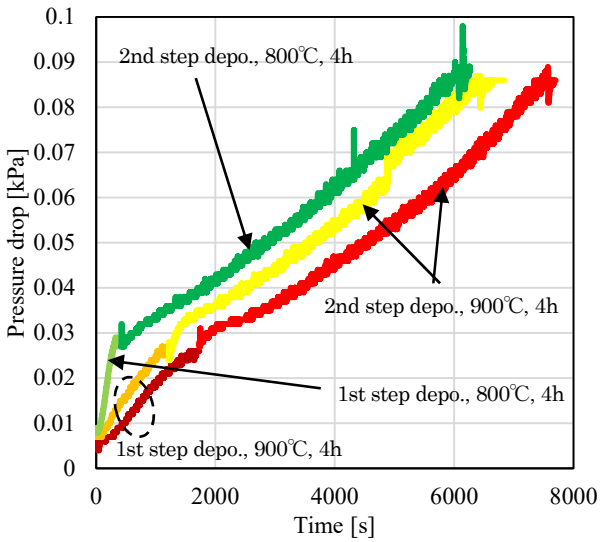


Fig. 16 Pressure drop increase during TWC-particle up to cake layer

Table 6 Initial and final pressure drop of each sample
(Cake layer deposition)

Sample number	Initial pressure drop [Pa]	Final pressure drop [Pa]	Sintering temperature [℃]
Sample⑤	6	86	900
Sample⑥	6	86	900
Sample⑦	8	88	800

図 17 には，このケーキ層堆積 TWC 粒子メンブレン層の平均剥離速度の経時変化を示す．ストレートフローチャネル内の流速は平均の 2 倍の 9.4m/s とした．同時に指数関数で記述されるフィッティング曲線も実線で示されている．平均剥離速度は初期から低く，また時間と共に急激に減少し 150 分後には無視し得るほど低くなっている．フィッティング曲線を積分して得られる無限時間経過後の剥離率を表 7 に，焼成温度を横軸とした剥離率を図 18 に示す．ケーキ層堆積 TWC メンブレンにおいては，温度が高いほど剥離率が低くなっている．先述したように TWC 粒子の 47.7%を占めるアルミナのガラス転移温度は約 900℃であることからメンブレン層内の結合が強くなると同時に，流体せん断応力が，結合が強くなった TWC 粒子ケーキ層の表層近傍にのみ作用し，メンブレン層内部にはほとんど速度勾配が生じないため TWC 粒子と GPF 基材の接合部には大きな応力が作用しなかったこと，さらに 2 回目の焼成により構造内の内部応力が緩和されたことなどが考えられる．

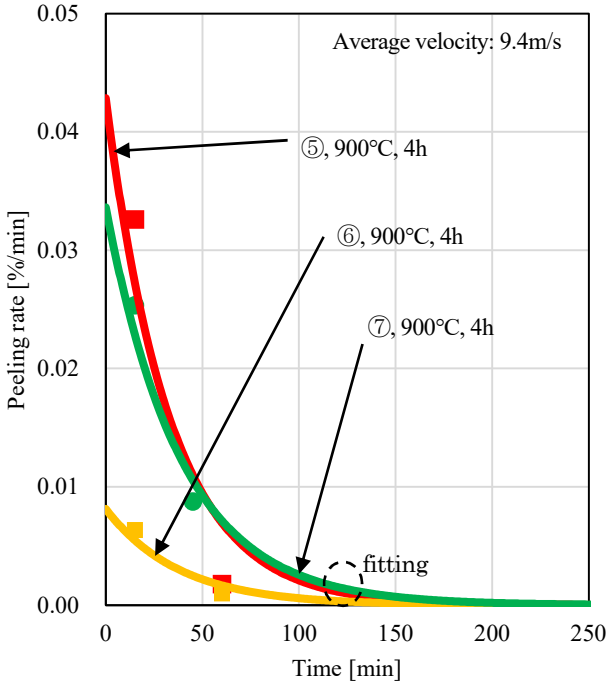


Fig. 17 Peeling rate of TWC-particle membrane
(Cake layer deposition)

Table 7 Peeling percentage of each sample
(Cake layer deposition)

Sample number	Measured peeling percentage [%]	Total peeling percentage [%]
Sample⑤	1.03	1.30
Sample⑥	0.23	0.31
Sample⑦	1.02	1.42

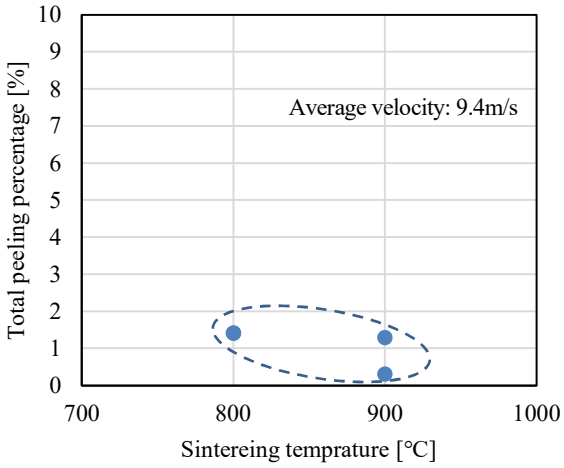


Fig. 18 Total peeling percentage with sintering temperature
(Cake layer deposition)

4. ま と め

本研究では，三元触媒粒子メンブレンフィルターにおける流体せん断応力耐久性を，メンブレン層厚みと焼成温度を変化させて評価した．メンブレン表面全域に，従来の PM 捕集時のチャネル平均速度の 2 倍の流速による一定のせん断応力を付加した場合においても，900℃による 2 段階焼成により，その剥離率は 1%程度であることを示した．また，表面空孔堆積 TWC メンブレンフィルターに比べて，ケーキ層堆積 TWC メンブレンフィルターの方が剥離しにくいことを示した．これらは，既存基材と TWC 粒子の熱膨張率の相違や TWC 粒子成分のガラス転移温度に起因する焼結，さらに 2 段階焼成による応力緩和などによると考えられるが，さらに詳細に検討する必要性も明らかとなった．

謝辞

この成果は，自動車用内燃機関技術研究組合（AICE）の支援及び，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務（JPNP14004）の結果得られたものです．心より感謝申し上げます．

参 考 文 献

(1) 日本機械学会，日本機械学会 最近十年のあゆみ，第 3 最近十年の部門活動，7.エンジンシステ部門，
https://www.jsme.or.jp/history/2007-2016/data/pdf/divesd.pdf
(参照日 2022 年 10 月 18 日)

(2) Ryoko Sanui. A study on particulate matter trapping process in filtration through time lapse visualization using scanning electron microscope, doctoral dissertation, 2017.

(3) Satoshi Ihara, Hiroyuki Kurita, Takashi Araki, Hiroshi Murakami, Katsunori Hanamura, Feasibility Study of Membrane Filter for Gasoline Particulate Filter through Electron Microscopic Time-lapse Visualization of Soot Trapping Process, Extended Abstracts of the Second Pacific Rim Thermal Engineering Conference, 2019.

(4) Teerapat Suteerapongpun, Katsunori Hanamura. Numerical simulation of soot trapping process and manufacturing of three way catalyzed membrane filter, Int. J. of Automotive Engineering, Vol.13, No.2, pp.38-45, 2022.

(5) Phyozin Koko, Teerapat Suteerapongpun, Katsunori Hanamura Manufacturing of Three-way Catalyst Membrane Particulate Filter and Porosity Measurement using Electron Microscopy Image Analysis, JSAE Annual Congress (Spring), 2022.

(6) Ryoko Sanui, Katsunori Hanamura. Scanning electron microscopic visualization of bridge formation inside the porous channels of diesel particulate filters, SAE Int. J. Fuels Lubr. 9(3), pp.725-733, 2016.

(7)ビー・エイ・エス・エフ・コーポレーション，ウェン・チェンメイ，微粒子トラップを有するガソリンエンジン排出ガス処理システム，特表 2011-525579，2011-9-22.