

論文

放電と白金触媒の併用によるディーゼル排ガス低温処理

松井良彦*, 稲葉光人*, 高島和則*,
桂進司*,² 水野彰**,¹

(2003年9月11日受付; 2003年12月1日受理)

Combination of Plasma and Pt Catalyst for Diesel Cleaning at Low Temperature

Yoshihiko MATSUI*, Mitsuto INABA*, Kazunori TAKASHIMA*,
Shinji KATSURA*,² and Akira MIZUNO**,¹

(Received September 11, 2003; Accepted December 1, 2003)

Performance of the coaxial-type packed-bed plasma reactor was investigated for simultaneous removal of NO_x and particulate matter (PM) from diesel exhaust. Pt-Alumina pellets were packed and driven by the pulsed high voltage at low temperature ($100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$) and oxygen rich conditions (10~15%). The Pt catalyst was clearly assisted by the discharge plasma at 150°C with both simulated gas and diesel exhaust. Using the diesel exhaust, the collection efficiency of PM was very high, and collected PM was oxidized using plasma and catalyst only at the 150°C condition. At the same time, NO_x and hydrocarbons were converted into N_2 , N_2O , CO_2 and H_2O . 71% of NO_x removal was obtained in the test with the specific input energy of 43 J/L (45 eV/molecule NO). O_3 , R-CHO had little effect on the Pt catalyst activation at 150°C .

1. はじめに

ディーゼルエンジン排ガス中に含まれる窒素酸化物(以下 NO_x)および、ディーゼル微粒子(以下 PM)は環境汚染の原因であり人体への悪影響が懸念されている。ディーゼル排ガスに含まれる汚染物質の規制が強化される傾向にあり、排ガス後処理技術の確立が強く望まれている。このためディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)の開発が進められている。DPFによりトラップされたPMはエンジン燃焼の制御により排ガスを高温にする方法、もしくは外部からの加熱を行うことにより焼却されているが、前者は熱効率の悪化が起こり、後者は外部エネルギーの導入が必要である。さらに、PMの焼却に 600°C 程度の高温が必要^{[1][2]}であり、焼却時に 1000°C 程度までPM表面温度が上昇するために、DPFの素材や貴金属触媒に悪影響を及ぼすことが知られている。さらに通常のDPFでは NO_x に対する除去効果が極めて少ないために、DPF

の後段に触媒などの NO_x 処理技術が必要となるなど、多くの課題が残る。一方、熱効率の向上のため、排ガス温度が低温化する傾向にあり、低温において微粒子と NO_x の除去が可能なシステムの開発が望まれている。

筆者らは充填層型プラズマ反応器に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を充填し、 150°C の低温条件でパルス高電圧、または AC 高電圧を印加することでディーゼル微粒子を高効率で捕集し酸化除去できることをすでに示している^[3-5]。本研究では充填層型放電反応器(Plasma Driven Catalyst、以下 PDC 反応器)に白金触媒(ケムキャット DASH220、以下 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$)を充填し $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ において、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と放電の組み合わせによる NO_x 及び PM の処理について検討した。さらに放電によって生成する O_3 、 NO_2 、HCHO もしくは放電による NO_x 除去試験において炭化水素を添加剤とした場合に生成が予想される H_2 や CH_3CHO を添加剤として用い、 NO_x 除去反応に対する影響を実験的に検討した。

キーワード: 放電, 白金触媒, ディーゼル排ガス, NO_x , PM

* 豊橋技術科学大学 エコロジー工学系 (441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan.

** 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 (444-8585 岡崎市明大寺町西郷中 38)

Okazaki National Research Institutes, Institute for Molecular Science, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, 444-8585, Japan

¹ mizuno@ims.ac.jp

² katsura@eco.tut.ac.jp

2. 実験装置及び方法

本研究はPDC反応器及び中空の同軸円筒型反応器の2種類を用いて、ディーゼル排ガス処理における放電プラズマと触媒の効果を検討した。

Fig.1 に PDC 反応器を示す。内径 16mm のセラミックチューブの外側に 250mm のアルミテープを貼り接地電極、中央に外径 8mm のステンレスチューブを置き、高電圧電極とし

た。反応器内には20mlのPt-Al₂O₃ペレット(0.24wt%, 直径2-4mm)を充填しパルス高電圧を印加した。排ガスはペレット層を通過し排出される。PDC反応器の滞留時間は流量6.0L/minにおいて0.1sec(空間速度:36000hr⁻¹)である。同軸円筒型放電反応器は内径16mmのセラミックチューブ外側に250mmのアルミテープを張り接地電極, 中央にステンレスワイヤー(直径0.3mm)を張り高電圧電極とした。同軸円筒型反応器の滞留時間は流量4.0L/minにおいて0.75sec(4800hr⁻¹)である。

Fig.2に実験装置全体図を示す。ガスポンプを用いた模擬排ガス(4.0L/min, NO:400ppm, O₂:10%, N₂:base), 及び小型のディーゼル発電機(Yanmar King Mate YDG500S:出力5kW)の排ガス(6.0L/min: NO:270~290ppm, NO_x:310~330ppm, CO:370ppm, CO₂:3.8%, O₂:13.8%)を用いた。発電機の負荷は2.4kW(48%)と固定し, 排出されたガスは室温まで冷却し水分除去を行っている。反応器入口での排ガス中の水分濃度は3g/m³, PM質量濃度は5.0~7.0mg/m³であり, レーザー粉塵計(柴田科学LD-1), 及びメンブレンフィルタ捕集による質量測定にて算出した。燃料やエンジンの状態によって発電機排ガス成分, 特にCO(400~600ppm), CO₂(3.8~4.7%)に変動が起こるが, 同一時刻, 同一条件における試験では, これらの濃度の変動はほとんどないため, 本研究では反応器入口, 出口における濃度差は一定であると考えている。反応器はオープンに入れ, 温度を制御した。高電圧電源としてロータリースパークギャップによりスイッチングしたパルス高電圧電源(120Hz, 立ち上がり20nsec程度)を用いた。反応器前後のガスはNO_x計(Shimadzu PG-250, 225), FT-IR(Bio-rad FTS3000), メタナイザーを装備したGC-FID(Shimadzu 13B)を用いて測定を行った。微粒子の測定法は, 1.石英フィルタに60Lの排ガスを通しフィルタ色の比較, 2.メンブレンフィルタによって排ガス中の微粒子を捕集し原子力顕微鏡(AFM: Shimadzu SPM-9500-J2)による微粒子粒径を観察, の2つを用いた。本研究ではエネルギー効率の評価のために比投入エネルギー(以下SIE [J/L])を用いている。これは放電電力をガス流量で割った値である。放電電力は変圧器の一次側における電力をモニタし反応器をつなげない場合の値(損失電力)を差し引く方法によって求めた⁶⁾。特に記述の無い場合, SIEは43J/L~55J/Lの範囲となるように印加電圧を調整した。

3. 実験結果及び考察

3.1 模擬排ガス処理試験

ここでは, 100°C, 150°C, 200°CにおいてPDC反応器にPt/Al₂O₃を充填し, 放電プラズマと酸化触媒による模擬NO_x除去性能を検討した。

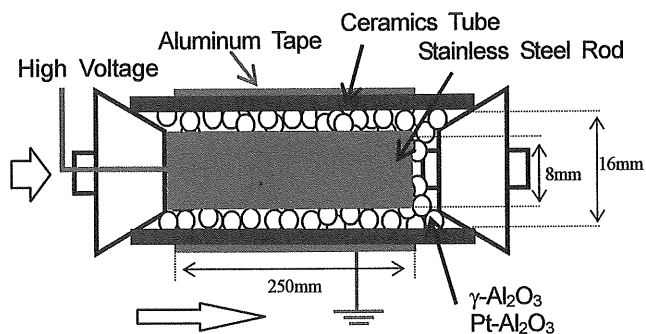


Fig.1 Packed bed type plasma reactor.

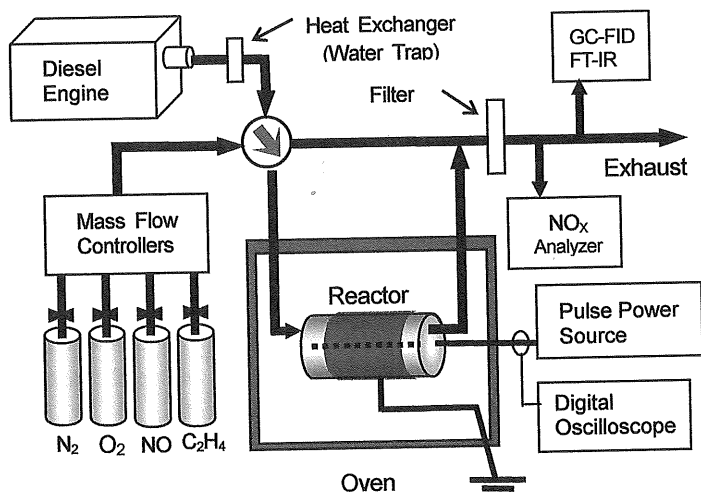


Fig.2 Experimental Setup.

Fig.3に150°C, 200°Cにおける入口, 出口のガス濃度変化を示す。実験は模擬排ガス4.0L/minとし, 添加剤としてC₂H₄を用いた。すべての測定結果は模擬排ガスの反応器入口をaとし, 反応器出口においてガス導入から30分後をb(図中Outlet-Plasma OFF), その後高電圧を印加し, 放電開始から100分後をc(Outlet-Plasma ON)とした。いずれの場合も吸着が飽和した定常状態の結果を表している。

反応器温度150°Cでは高電圧を印加しない場合(図中b)において若干のCO₂生成が見られる。高電圧印加後ではNO, NO_x, C₂H₄が減少し, 多量のCO₂, さらにN₂Oが見られる。このとき減少したC₂H₄は1075ppmであり, 2004ppmのCO₂が検出され, H₂O濃度の増加も認められた。これらのことより添加剤として投入したC₂H₄がCO₂, H₂Oに酸化されていることがわかる。また, 62%のNO_x除去率(初期濃度419ppmに対して260ppmのNOが減少)が得られ, 98ppmのN₂Oの生成が見られた。これは除去されたNO_xの7割程度がN₂Oとなり, NO_xからの還元反応が生じていることを示している。

200°Cでは, 高電圧の有無に関わらず, NO, NO_x濃度が減少し, 高電圧印加なし, あり双方においてNO_x除去率56%が得られた。さらに除去されたNO_xの9割に相当するN₂Oが生成していた。一方, 添加剤(C₂H₄)を用いない場合, 放電

の有無に関わらず NO から NO₂ への酸化反応のみが起こり、N₂O の生成はないことを確認した。150℃, 200℃の放電あり、また 200℃の放電なしの条件では、いずれの場合も添加剤として投入した C₂H₄ はほぼ完全に CO₂ へ酸化されており、炭素の物質収支も良い一致を示した。これらのことから 150℃ (放電あり) 及び 200℃ では、C₂H₄ の酸化と NO_x から N₂O へ還元反応がともに起こっていることが考えられる。150℃の放電ありにおける SIE は 50J/L であり、N₂ ガスの温度上昇にエネルギーが全て使用されたと仮定した場合、全量のガスが 6℃ 程度上昇する。一方、放電を行わない系において、触媒を活性化させるのに 200℃まで温度を上昇させなければならない。この場合と比較すると放電に要するエネルギーは加熱に要するエネルギーの約 10 分の 1 と見積もられる。

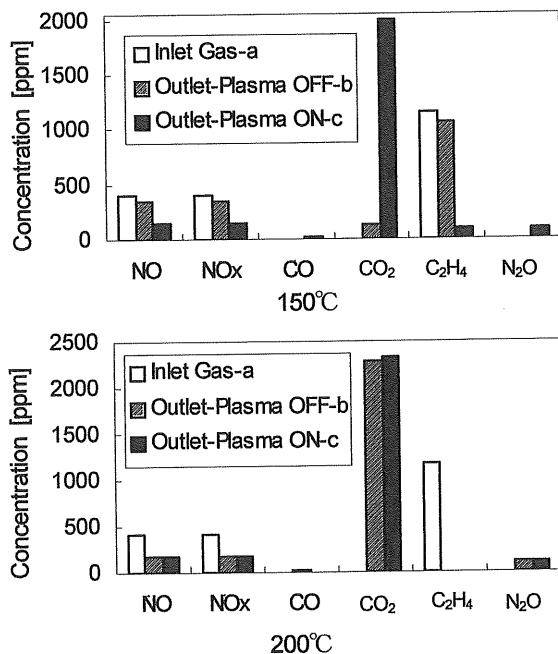


Fig.3 Inlet and outlet gas concentrations of the plasma reactor (Simulated gas: 4.0L/min).

反応器温度 100℃における実験(放電あり)では NO, C₂H₄ 濃度が若干減少し、少量の CO, CO₂ が生成していた。17℃での実験及び 150℃においてγ-Al₂O₃ ペレットを用いた場合^[14]においても同様の結果となることから、100℃の条件では Pt 触媒の効果がほとんどないことが分かる。

次に NO_x から N₂O が生成することを確認するため、2 種の模擬排ガスを用いて N₂O の生成試験を行った。2 種類の混合ガス A(O₂, C₂H₄, N₂), B(NO, O₂, C₂H₄, N₂)をそれぞれ 4.0L/min の流量で PDC 反応器に導入した。反応器温度は 150℃と固定し、パルス高電圧を印加した。

実験結果を Fig.4 に示す。B のガス組成では 98ppm 程度の N₂O が生成している。一方、A のガス組成では、C₂H₄ の酸化

により CO₂ 生成は起こるものの、N₂O は検出されなかった。このことから N₂ 由来の N₂O は生成せず、本実験で生成した N₂O は NO_x 由来であることがわかる。

BaTiO₃ を充填した PDC 反応器における N₂ と O₂ からの N₂O の生成には AC 高電圧にて数 kJ/L オーダーの SIE 値を要することが報告されている^[6]。したがって放電による N₂O の生成には大きなエネルギーが必要であると考えられる。本研究では 50J/L 程度の低い SIE 値を用いて試験を行っているため、この結果は上記プロセスとは全く異なった触媒と放電による N₂O 生成経路が存在することを示唆している。

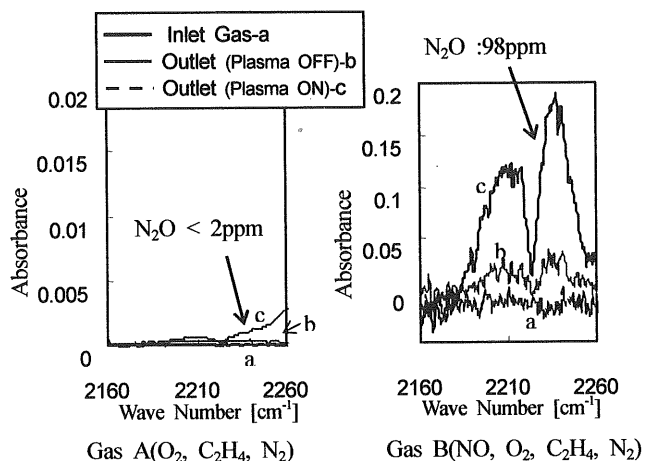


Fig.4 N₂O concentration from FT-IR Spectra.

3.2 放電による生成物と添加剤の影響

ここでは 150℃の条件においてプラズマと Pt/Al₂O₃ の NO_x 除去効果の因子を検討するため、放電によって生成する O₃ や NO₂, HCHO など比較的安定な種、もしくは H₂, CH₃CHO など C₂H₄ からの生成が予想される物質を添加剤として用いて NO_x の除去試験を行った。

O₃ による影響を調べる為に、同軸円筒型反応器を用い、107℃, 155℃, 210℃におけるオゾンの生成量を測定した。実験は模擬排ガス(O₂:10%, N₂ base)4.0L/min を用いた。107℃では 320ppm の O₃ が生成されたが、155℃では 160ppm, 200℃では 50ppm と温度上昇につれて生成オゾン濃度は低くなっている。このことは、温度上昇に伴い O₃ が分解されていることを示している。

次に、放電による生成物が白金触媒活性に与える効果を調べるため反応器温度 150℃において 3 種類の放電試験を行い、各ガス成分を比較した。Fig.5 に実験の概要を示す。前述した PDC 反応器を用いた(i) 1 ステージを比較の対象として(ii)2 ステージ, (iii)オゾン混合の 3 種類について評価を行った。

2 ステージ(ii)では、同軸円筒型反応器を前段に配置し、パルス高電圧を印加する。実験は模擬排ガスを用い、添加剤と

して C_2H_4 を用いた。反応器後段には Pt/Al_2O_3 (30ml) を充填したセラミックチューブを配置し試験を行った。この場合、高電圧印加時では前段の放電反応器によって 400ppm の NO が完全に NO_2 へ酸化され、添加剤である C_2H_4 の一部が CO (110ppm), CO_2 (10ppm), $HCHO$ に酸化されることを、各ガス成分を測定することで確認した。これらの生成ガスは後段の Pt 触媒部へ導入される。

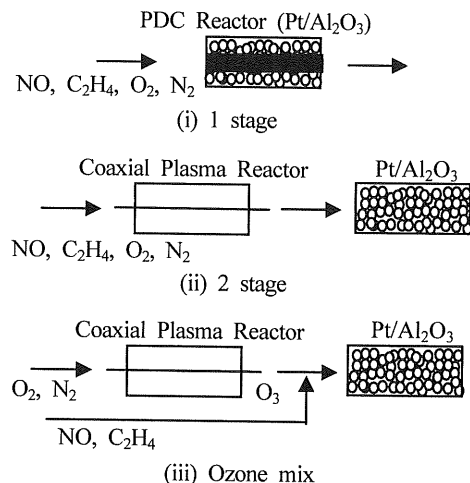


Fig. 5 Schematic illustration of three plasma processes.

O_3 混合実験(iii)では、前段放電部には N_2 , O_2 の混合ガスを導入し、 NO , C_2H_4 ガスは後段部の直前で混合し Pt 触媒部へ導入する。 NO , C_2H_4 及び O_3 ガスを Pt 触媒上で混合する。

Fig.6 に2ステージ及び O_3 混合の実験結果を示す。図中 Inlet Gas の濃度は前段反応器に導入されたガス濃度を示している。

2ステージ(ii)では高電圧印加の有無による、 NO_x 濃度の変化はほとんどない。放電ありでは前段放電反応器によって NO はほぼ完全に NO_2 へ酸化されることから NO_2 から NO への逆反応が生じているものと思われる。一方で、 CO_2 が増加し、 C_2H_4 の減少が見られた (CO_2 : 178ppm $\rightarrow$ 541ppm, C_2H_4 : 1573ppm $\rightarrow$ 1264ppm)。これは前段放電部により C_2H_4 の一部から CO や $HCHO$ が生成され、これらが Pt 触媒によって CO_2 へ酸化されたものと考えられる。

O_3 混合試験(iii)においても、放電 ON, OFF の双方にて NO_x 除去率はほとんど変化せず、 CO_2 濃度が若干上昇した (CO_2 : 161ppm $\rightarrow$ 207ppm)。これらの結果より、150℃における、触媒活性要因としての O_3 の関与はきわめて低いと判断できる。

次に Pt 触媒による NO_x 除去プロセスと N_2O 選択性について検討するため、これまで NO_x 除去の添加剤として使用した C_2H_4 (900~1500ppm) に替え、 CH_3CHO (64ppm), H_2 (4000ppm) を用いて模擬排ガス処理試験 (4.0L/min, NO : 400ppm, O_2 : 10%, N_2 base) を行った。反応器温度は 150℃とし、パルス高電圧を

印加した。これら添加剤ガスは白金触媒によって酸化されることが予想され、白金触媒上でのこれらガスの酸化過程が NO_x 除去及び N_2O 生成に与える影響を調べた。実験結果を Table1 に示す。 CH_3CHO , H_2 を添加剤として用いた場合、顕著な NO_x 除去効果は得られず N_2O もほとんど見られなかった。

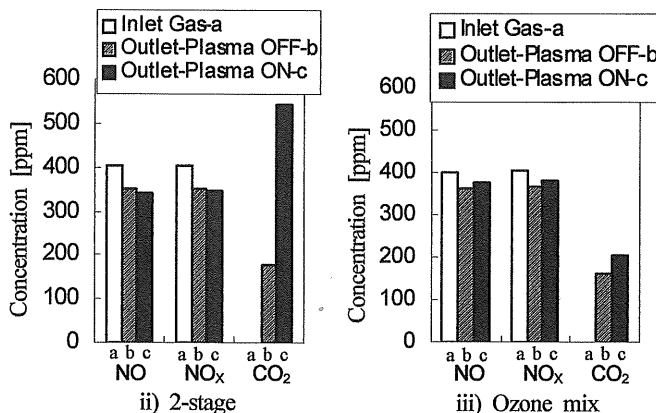


Fig. 6 The Pt activation effect of the NO_2 and Ozone.

Table1 The effect of various additives for DeNOx.

添加剤	添加剤	$NO_x(NO)$	N_2O 生成
	転化率[%]	除去率[%]	濃度[ppm]
C_2H_4	92	62 (64)	98
H_2	48	2 (20)	0
CH_3CHO	100	14 (38)	4

本実験では C_2H_4 を添加剤として使用することで NO_x から N_2O への還元反応が起こることを示した。このことから C_2H_4 の酸化過程において生成する活性種が NO_2 から N_2O への還元反応に大きな影響を与えていると推測する。

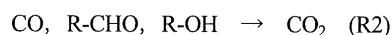
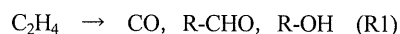
外部から白金触媒上に導入した O_3 や H_2 , CH_3CHO (3.2 項) は触媒活性に対する効果が得られなかった。以上の結果より放電によって生成する O_3 や CH_3CHO など比較的安定な種は、150℃における直接的な触媒活性への因子ではないと考えられ、より短寿命の酸素種や部分酸化された不安定な種が N_2O 生成に寄与しているものと考えられる。

3.1 項における一連の結果により 150℃において、放電プラズマの影響により、白金触媒の活性が発現していることを示している。しかしこの理由は今のところ明らかになっていない。150℃にて白金触媒と放電の効果が認められた理由として以下のようなことが考えられる。

①高エネルギーをもった電子が活性点などに衝突し、局所加熱などエネルギーのやり取りが起り活性化に繋がる。

②気相での放電により生成したラジカル (OH , HO_2 , O , N) などが活性点付近に近づき活性化に作用している。

また、プラズマによる気相反応(R1)、白金触媒の反応(R2)等が作用をしていることも考えられるが、詳細なメカニズムは今後の研究課題である。



3.3 ディーゼル実排ガス処理試験

ここでは、ディーゼル実排ガス 6.0L/min、添加剤として C_2H_4 を用い 100°C、150°C、200°C における放電、白金触媒の併用実験を行った。微粒子の除去性能については石英フィルタ (Whatman QM-A:0.6 μm の微粒子を捕集可能) を用いて評価した。さらにメンブレンフィルタ (MILLIPORE VSWP4700 :0.025 μm の微粒子を捕集可能) を用いて数十ナノメートルサイズの微粒子を捕集し原子力間顕微鏡 (AFM) によって観察を行った。

Fig.7 に 100°C、150°C、200°C におけるディーゼル排ガス処理前後の各成分濃度を示す。なお測定結果は前項 3.1 と同様に 30 分後-b、100 分後-c の定常状態の濃度を表している。

100°C では、高電圧印加によって NO が NO_2 へ酸化され、若干の C_2H_4 、CO の減少と CO_2 の増加が見られる。このとき NO_x 濃度としての増減はほとんど見られず、 N_2O の生成はなかった。

150°C では、高電圧印加時のみ NO_x 濃度が大幅に減少し 71% の除去率を得た。また除去された NO_x 濃度に対して 8 割の N_2O が検出された。これらの結果は、前述した模擬排ガスを用いた結果と同様の傾向を示した。一方で C_2H_4 、CO の減少量はそれぞれ 888ppm、368ppm であり、 CO_2 の生成量は 4090ppm であった。炭素の物質収支を考慮すると 2000ppm 程度の CO_2 が過剰に生成していることがわかる。

200°C では放電なし、ありにおいて NO_x 除去率はそれぞれ 60%、30% であり、高電圧印加時では除去率が減少した。これは触媒による NO_x からの還元反応をプラズマが阻害している可能性がある。 CO_2 生成量は高電圧印加あり、なしにおいてともに 1700ppm 程度となり、150°C に比べ少ない結果となった。

模擬排ガスを用いた実験の場合、いずれの温度においても、 C_2H_4 が酸化された量に見合った CO_2 が生成した。しかし、実排ガスを用いた場合、200°C では CO_2 生成量は少なかったが、その理由は検討中である。一方 150°C では C_2H_4 、CO に対する炭素物質収支以上 (約 2 倍) の CO_2 が生成していた。この結果は、ディーゼル排ガス中に含まれる PM、SOF 等の成分が 200°C よりも 150°C (ともに放電有り) において効果的に酸化されることを示唆している。また 150°C では、高電圧印加を止めた直後において、十数分ほど NO_x 除去 (N_2O の生成)、 C_2H_4 、

CO の酸化 (CO_2 生成) が持続する現象が観測された。200°C では、このような現象は起こらず 200°C (放電あり、なし) の場合と 150°C (放電あり) の排ガス浄化に関するメカニズムは異なっていると考えられる。

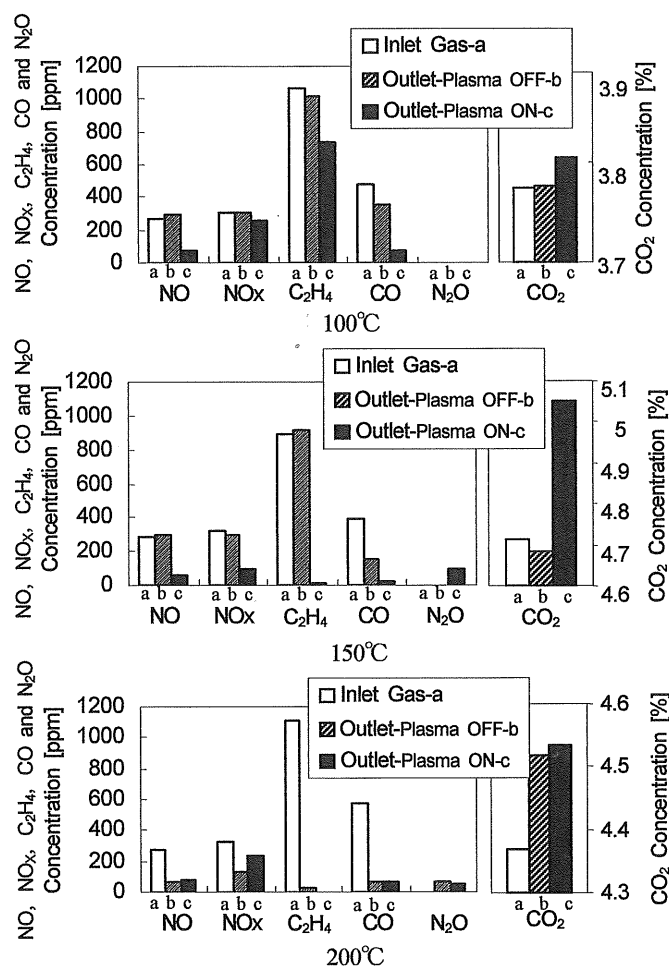


Fig.7 Inlet and outlet gas concentrations of the plasma reactor (diesel engine exhaust).

Fig.8 に 100°C、150°C、200°C における、ディーゼル微粒子の捕集結果を示す。いずれの温度においても高電圧印加なし (図中 Outlet Plasma OFF) ではフィルタが入口のものと同様に黒く変色しており、反応器自体による微粒子の捕集、除去は無いことが分かる。高電圧印加 30 分後 (図中 Outlet Plasma ON) のガス 60L 中の微粒子をサンプリングした結果、100°C の条件では、フィルタが若干灰色に着色し、150°C、200°C ではほとんど着色は見られなかった。

生成する過剰な CO_2 とフィルタにトラップされる微粒子の結果より、150°C (高電圧印加あり) の条件では PM が CO_2 へ酸化されていることが示唆される。しかし、200°C (高電圧印加あり) では、PM の捕集は起こるが CO_2 への酸化は起こっていない。この理由ひとつとして放電によって生成した O_3 の影響

が考えられ、高温場のため O_3 分解が起こり、PM を酸化しきれなかった可能性を指摘できる。

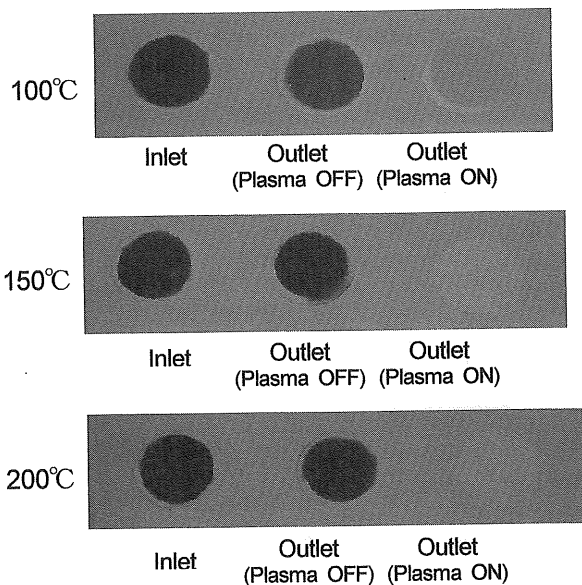


Fig.8 PM collected on quartz fiber filter - amount of sampled exhaust gas: 60 L (6.0 L/min).

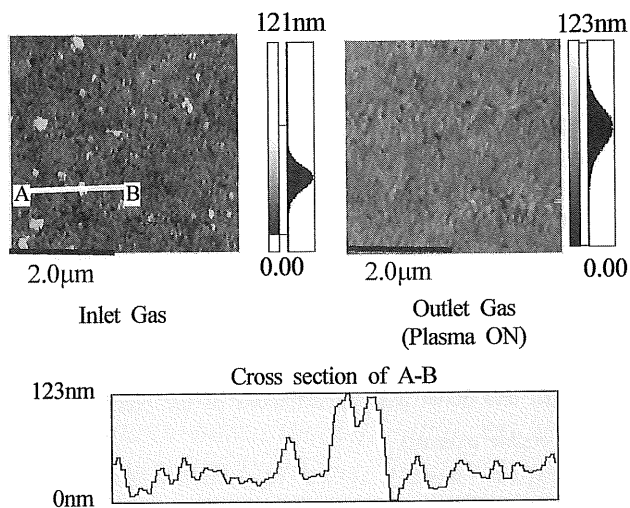


Fig.9 AFM photograph of PM -amount of sampled exhaust gas: 4 L (150mL/min).

150°Cでのディーゼル排ガス処理試験におけるPMを捕集したメンブレンフィルタの表面画像(原子間力顕微鏡)をFig.9に示す。図中において色の濃淡は高さ情報を表し、白色になるほど、フィルタ表面が高くなっていることを示している。PDC 反応器入口、出口(放電有り)にて4L(150mL/min)のディーゼル実排ガスをサンプリングした。

入口ガス(図中 Inlet Gas)では、数十 nm の微粒子が観察された。この微粒子の断面図(Fig 中下部)を見ると、最大で高さ

60nm 程度の凝集物が存在することがわかる。しかし、高電圧印加有り(図中 Outlet-Plasma ON)ではこのような微粒子が見当たらない。このことから PDC 反応器を用いてディーゼル排ガス中の極小微粒子まで捕集できることが示唆される。

本実験に用いた、SIE 値、50J/L は今回用いた小型ディーゼル発電機における電気出力の約 5% 程度のエネルギーであり、十分に実用化が可能な範囲である。今後、ハニカム触媒と放電の組み合わせにて、高効率化を実現することにより実用化が可能であると考えられる。

4. まとめ

充填層型放電反応器(PDC)に Pt 触媒を充填し、パルス高電圧印加することで以下の知見が得られた。

- (1) 模擬排ガスを用いた実験では、150°Cにて6割程度の NO_x 除去が可能であり、同時に C_2H_4 がほぼ完全に CO_2 へ酸化されていた。また150°Cにおいては、放電で生成する O_3 、アルデヒド類が白金触媒を活性化する主要因ではないことが分かった。
- (2) 実排ガスを用いた実験では、直径数十 nm の微粒子を含んだ PM のほとんどを捕集でき、 CO_2 へ酸化が可能であることを示した。同時に7割程度の NO_x 除去、CO、HC などの有害成分の酸化が可能であった。PM からの CO_2 生成量は150°C場合が200°Cに比べ多い結果となった。

本研究は、科学研究補助費(特別研究員奨励費:課題番号 8345)及び文部科学省 21 世紀 COE「未来社会の生態恒常性工学」の助成によって行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 平沼智, 川谷聖, 武田好央, 長崎一弘, 池田達也: “商用車用 DPF システムの開発(第2報), 自動車技術会 学術講演会前刷集 No.26-03, 20035155
- 2) 岩本正和: 環境触媒ハンドブック(NTS, 2002)
- 3) Y. Matsui, A. Sakaguchi, M. Hashimoto, K. Takashima and A. Mizuno: SAE Technical paper, No.2001-01-3511
- 4) Y. Matsui, S. Sato, K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno, SAE Technical paper, No.2003-01-1185
- 5) 松井良彦, 川上総一郎, 高島和則, 桂進司, 水野彰: “非平衡プラズマを用いたディーゼル排ガス処理”, 第25回静電気学会全国大会, 講演論文集 pp.195-198, 2001
- 6) A. Mizuno, K. Shimizu, A. Chakrabarti, L. Dascalescu, S. Furuta: IEEE Trans. Ind., Vol.31, p.957, Sept./Oct., 1995S.
- 7) S. Futamura, A. Zhang and T. Yamamoto: IEEE, Trans. Ind., 36, 6, Nov./Dec. (2000)