

屋内空気環境改善用活性炭および活性炭複合材の開発

九州大学先導物質化学研究所 准教授 宮脇 仁

1. はじめに

建築技術の進歩によって家屋の気密性が向上するにつれ、屋内空気汚染およびそれによる健康被害が顕在化してきている。この主たる汚染源の一つに、新建材や家具に含まれる接着剤や塗料から屋内空気に放出されるホルムアルデヒド (HCHO) がある。頭痛やめまい、呼吸器疾患などの症状、いわゆるシックハウス症候群を誘発する HCHO などの汚染物質の除去は、住環境の改善のために必須である。

HCHO の除去法として、多孔体への吸着による除去や金属酸化物触媒または光触媒を用いた無害化がある。しかしながら、これまでの除去技術の多くは水中の比較的高濃度 HCHO を取り除くためのものが多く、極低濃度の気相中 HCHO の効率的除去には除去材の革新的機能向上が不可欠である。また、夏場に高温多湿となる我が国では、除去材の開発において水蒸気の競争吸着による機能低下も考慮する必要がある。

本稿では、高湿度下においても高い HCHO 吸着能を有する活性炭吸着材および紫外線非照射条件においても室温・高湿度で HCHO を水および二酸化炭素へと酸化分解可能な活性炭複合材の開発に関する我々の取り組みを紹介する。

2. 高湿度下においても高い HCHO 吸着能を有する活性炭吸着材の開発

2. 1 多量の表面官能基を有する活性炭素繊維¹⁾

活性炭などの多孔体への分子吸着においては、比表面積だけでなく対象とする分子 (吸着質) のサイズと細

孔径のマッチングが極めて重要であり、特に、低濃度の吸着質を取り扱う際に留意が必要である。また、HCHO は極性分子であるため、活性炭表面に酸素や窒素などのヘテロ元素を含む表面官能基が存在すると van der Waals 力のみならず水素結合も形成されて、低濃度の HCHO に対しても高い吸着能が期待される。そこで、まず気相中低濃度 HCHO の除去に有効な細孔径および表面官能基について検討した。

試料は、酸素および窒素含有量が異なる 2 つのシリーズ (OG シリーズおよび FE シリーズ) の活性炭素繊維 (Activated carbon fiber; ACF) を用いた。ACF は粉状や粒状活性炭に比べて比較的狭い細孔径分布を有しているという特徴がある。77 K における N₂ 吸着等温線を測定したところ、用いた ACF は何れも I 型を示しミクロ孔を大量に有していることがわかった。表 1 に、N₂ 吸着等温線の α_s 解析によって求めた ACF 試料の細孔構造パラメーターを示す。また、CHN 分析により求めた ACF 試料の元素組成を表 2 に示す。ピッチから製造した OG シリーズ (大阪ガス株式会社製) に比べ、ポリアクリロニトリル (PAN) から製造した FE シリーズ (東邦テナックス株式会社製) の酸素および窒素含有量は一桁大きな値を示しており、これらの元素を含んだ表面官能基量が両シリーズで大きく異なることがわかる。

HCHO の吸着特性は、以下の手順で流通法にて 30℃ で評価した。50 mg の ACF を詰めたカラムに、20 ppmv HCHO ガス (N₂ バランス) を純 N₂ ガスで希釈した導入ガス (導入 HCHO 濃度 $C_0 = 10$ ppmv、全流量 = 100 mL/min) を流通し、出口濃度 (C) を JMS 社製の HCHO 分析器 (Model 4160) で測定した。また、湿潤条件 (相対湿度 R.H. = 50%) の測定においては、水中をバブリングした N₂ ガスを希釈ガスとして用いた。用いた装置の模式図を

表 1 用いた ACF 試料の細孔構造パラメーター

シリーズ名	試料名	全比表面積 (m ² /g)	全細孔容量 (cm ³ /g)	平均細孔径 (nm)
FE シリーズ	FE100	670	0.21	0.64
	FE200	860	0.30	0.69
	FE300	1013	0.39	0.77
OG シリーズ	OG5A	710	0.22	0.62
	OG7A	1010	0.34	0.67
	OG15A	1360	0.53	0.78

表 2 用いた ACF 試料の CHN 元素分析結果 (wt.%)

シリーズ名	試料名	C	H	N	O _(diff.) ^a
FE シリーズ	FE100	70.9	2.0	8.4	18.7
	FE200	72.5	1.8	4.8	20.9
	FE300	74.3	1.6	3.3	20.8
OG シリーズ	OG5A	92.4	0.5	0.7	6.4
	OG7A	93.0	0.6	0.8	5.6
	OG15A	95.1	0.7	0.3	3.9

^a 酸素含有量 O_(diff.)は次の式により算出。O_(diff.) = 100 - (C + H + N)

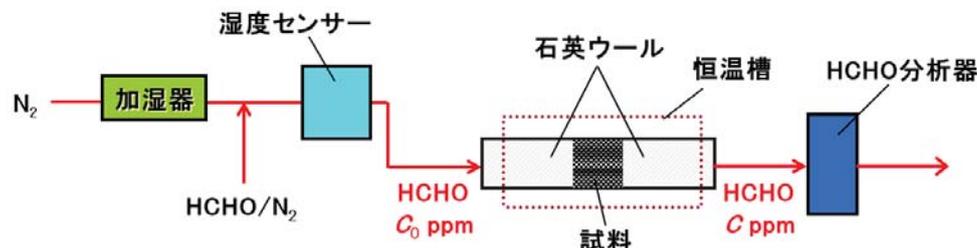


図 1 HCHO 吸着測定装置概略図

図 1 に示す。

図 2 に、乾燥条件 (R.H.=0%) および湿潤条件 (R.H.=50%) における各 ACF の HCHO 吸着の破過曲線を示す。まず乾燥条件についてみると、いずれの ACF シリーズにおいても、比表面積や細孔容量が増加するにつれて逆に HCHO 吸着能が低下する傾向が見られた。これは、賦活が進むにつれて比表面積や細孔容量が増大すると共に細孔径が大きくなり、吸着ポテンシャルの井戸が浅くなったためと解釈される。この結果から、HCHO 分子の吸着場としては、細孔径が 0.7 nm 以下のウルトラミクロ孔が有効であることがわかる。また、OG シリーズ

と比べ、表面官能基を多く有する FE シリーズは長い破過時間を示した。例えば、ほぼ同じ細孔構造を持つにもかかわらず、FE100 は OG5A よりもはるかに優れた HCHO 吸着能を示した。なお、賦活処理を施していない炭化 PAN 繊維は HCHO 吸着能を示さなかった。これらのことから、乾燥条件での HCHO 吸着除去には、適した細孔径と多量の表面官能基を有した活性炭が適していると結論付けられる。

しかしながら、優れた HCHO 吸着能を示した FE シリーズは、水蒸気が共存する条件では破過時間が短くなり、特に、乾燥条件において最も優れた HCHO 吸着能を示し

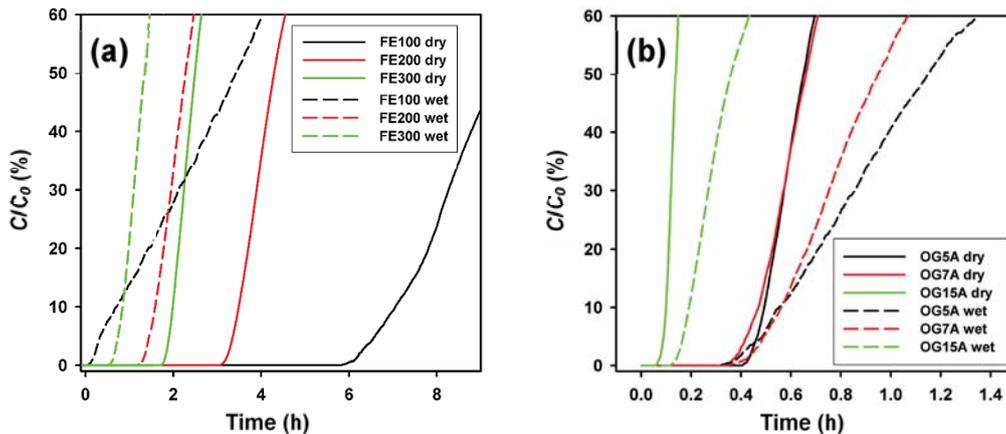


図2 乾燥 (dry) および湿潤 (wet) 条件における(a) FE シリーズおよび(b) OG シリーズの HCHO 破過曲線 (30°C, $C_0 = 10$ ppmv, 試料量 = 50 mg)

た FE100 において、最も顕著な破過時間の短縮が観察された。一方、このような湿潤条件における HCHO 吸着能の低下はヘテロ元素含有量が少ない OG シリーズでは見られなかった。これらの結果は、ヘテロ元素を含む表面官能基が極性分子の水分子とも強く相互作用し、HCHO との競争吸着を引き起こしたことによると解釈される。また、FE シリーズに注目すると、水蒸気共存下でも比較的高い HCHO を保持していた FE200 や FE300 は、表 2 に示したように酸素含有量は FE100 と同程度であるものの窒素含有量は比較的低い値を示しており、主に窒素含有表面官能基が高湿度雰囲気における水蒸気による HCHO 吸着阻害をもたらしたと考えられる。

2. 2 浅い細孔を有する活性炭素ナノ繊維²⁾

前節で示したように、表面官能基は HCHO 吸着能の向上に有効であるが、高湿度条件下での使用を考えると、水蒸気との競争吸着による機能低下を防ぐ方策を講じる必要がある。つまり、高い HCHO 吸着選択性を有した吸着材の開発が求められる。そこで我々は、浅い細孔を有する活性炭素ナノ繊維 (Activated carbon nanofiber; ACNF) の適用を試みた。図 3 に示すように、繊維径 15~20 μm の ACF に比べ、ACNF は 1 μm 以下と繊維径が細く、更に、マイクロドメイン³⁾のサイズも ACF が直径 5 nm 程度であるのに対して ACNF では 1~2 nm と小さいため、ACNF に存在する細孔は ACF のそれよりも細孔深度が小さいと予想される。このような浅い細孔では細孔内拡散距離

が短いため、細孔内へ吸着・凝集した水が比較的容易に気相へと脱着でき、そのため水による HCHO の吸着阻害が低減できる可能性があると考えた。

ACNF は、電界紡糸法により調製した繊維径約 800 nm の PAN ナノ繊維 (韓国 NanoTechnics 社製) を安定化、炭化および水蒸気賦活処理を施すことで得た。安定化は、空气中で室温から 270°C まで昇温速度 0.5°C で熱処理して行った。また、炭化は、安定化 PAN ナノ繊維を He 流通下で昇温速度 5°C/分で 600°C まで加熱し、その後 600°C で 1 時間保持して行った。水蒸気賦活は、処理時間や温度、流通ガスの相対湿度を様々に変化して行ったが、本稿では 600°C、1 時間、相対湿度 90% (He バランス) の条件で賦活処理した試料の結果についてのみ示す。

表 3 に、上記条件で調製した ACNF の細孔構造パラメーターおよび元素組成を示す。FE シリーズと比べても、ACNF は高い窒素含有量を示し、表面官能基が豊富であることがわかる。

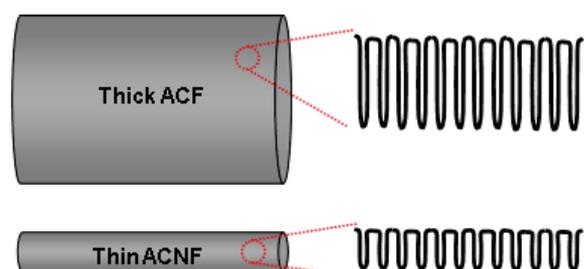


図3 太い ACF と細い ACNF に存在する細孔の概念図

表3 調製した ACNF 試料の細孔構造パラメーターおよび CHN 元素分析結果 (wt.%)

全比表面積 (m ² /g)	全細孔容量 (cm ³ /g)	平均細孔径 (nm)	C	H	N	O _(diff.) ^a
458	0.18	0.78	68.1	1.2	18.0	12.7

^a 酸素含有量 O_(diff.)は次の式により算出。O_(diff.) = 100 - (C + H + N)

HCHO 吸着特性評価は前節と同様の装置で行った。導入ガスの HCHO 濃度 C₀ = 11 ppmv (全流量 = 100 mL/min) における ACNF および FE100 の HCHO 破過曲線を図4に示す。乾燥条件 (R.H. = 0%) において、ACNF は FE100 の2倍以上の10.5時間の破過時間を示した。表3に示したとおり、ACNF の全比表面積および全細孔容量は FE100 に比べて小さく逆に平均細孔径は大きい値を示していることから、ACNF の優れた HCHO 吸着能は細孔構造由来ではなく豊富な窒素含有表面官能基に起因すると解釈できる。さて、ACNF の高湿度条件 (R.H. = 50%) における HCHO 破過曲線 (赤色破線) を見てみると、乾燥条件に比べると破過時間は短くなったものの、依然高い HCHO 吸着能を有していることがわかる。水蒸気による阻害吸着が顕著であった FE100 と比べると、差が歴然である。この理由については今後更なる検討が必要であるが、現在のところ、先に述べたマイクロ孔の深さの違いが主たる要因であると考えている。

以上示した通り、ACNF は高湿度雰囲気においても高

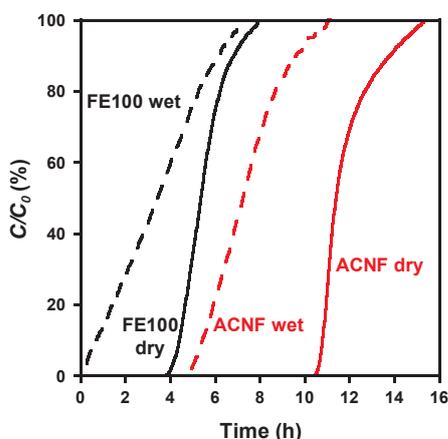


図4 ACNF および FE100 の乾燥 (dry) および湿潤 (wet) 条件における HCHO 破過曲線 (30°C, C₀ = 11 ppmv, 試料量 = 50 mg)

い HCHO 吸着能を保持しており、屋内空気清浄システムのフィルター膜として適用できる可能性がある。そこで、どれほどの期間 HCHO 吸着能を維持できるかを試算したところ、屋内の HCHO 濃度は通常 1 ppmv 以下であることを考慮すると、10 g の ACNF を用いることで乾燥条件では約 3 年間、湿度 50% の湿潤条件においても 1 年以上も HCHO を吸着除去できることがわかった。また、昇温脱離 (TPD) 法による検討の結果、70°C 以下では吸着 HCHO の脱着は殆ど見られず、室温において一度吸着された HCHO の再脱着がないことを確認できた。更に、250°C での熱処理によって ACNF の細孔内に吸着した HCHO の殆どが脱着することから、ACNF フィルターの HCHO 吸着能の再生も可能であると考えられる。このように、ACNF は空気清浄フィルター用として大いに期待される材料である。

3. 光照射なしで室温・高湿度条件においても HCHO を無害化除去可能な活性炭複合材の開発^{4,5)}

HCHO を除去するには、前節までに紹介したような多孔体による吸着法のみならず触媒を用いた酸化分解も可能である。しかしながら、TiO₂ に代表される光触媒の利用は、紫外線照射が有害なオゾンを生じるリスクがあるため屋内 HCHO 除去には向かない。一方、酸化マンガ (MnOx) は室温で紫外線照射なしでも HCHO を水と二酸化炭素へ酸化分解できるという報告⁶⁾がある。しかしながら、図5に示すように低 HCHO 濃度においては MnOx 単独の HCHO 除去能はあまり高くなく、屋内 HCHO 除去に用いるには性能向上が不可欠である。

そこで我々は、前節で示した高い HCHO 吸着能を有す

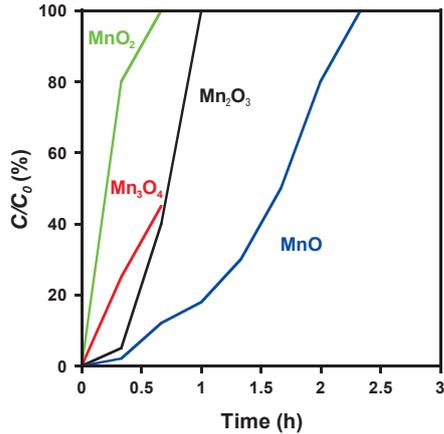


図5 MnOxの紫外線非照射・乾燥条件におけるHCHO破過曲線
(30°C, $C_0 = 10$ ppmv, 試料量 = 1 g)

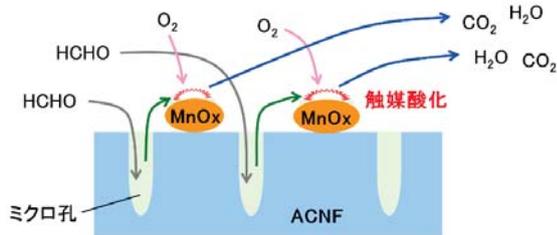


図6 MnOx担持ACNF複合材によるHCHOの高効率触媒酸化分解プロセスの概念図

るACNFとHCHO酸化分解能を有するMnOxの複合化により、紫外線非照射・室温・高湿度条件においても高いHCHO無害化除去能を有する複合材の開発を試みた。高密度でHCHOを吸着可能なACNFのミクロ孔付近に

MnOxナノ粒子を担持することで、低濃度気相HCHOのMnOxへの接触効率の飛躍的な向上が期待できる。目的とする材料のコンセプト図を図6に示す。

複合材は、まずACNFと酢酸マンガンをエタノール溶液を室温にて1日攪拌し、その後80°Cで乾燥した後、380°Cにて空気雰囲気中で10分間熱処理して調製した。ここで、酢酸マンガんとACNFの仕込み比率は、MnO₂換算で0.5~20 wt.%とした。また、比較試料として、MnOxの担体をACNFの代わりにFE100またはFE300とした試料も同様の手順で調製した。

図7に、未担持ACNFと調製したMnOx担持ACNF複合材の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。MnOx担持処理により微小な粒子がACNF上に見られた。また、X線回折(XRD)測定の結果、担持量が5 wt.%以下では担持MnOxはMn₃O₄であり、担持量が20 wt.%ではこれに加えてMnOも共存していることがわかった。なお、担体にFE100またはFE300を用いた際にも同様の結果が得られた。更に、XRDプロファイルをScherrerの式を用いて解析した結果、ACNF上に担持されたMnOx粒子の平均粒径は、担持量5 wt.%では7.5 nm、担持量20 wt.%では8.1 nmであった。77 KにおけるN₂吸着等温線の α_s 解析によって求めた細孔構造パラメーターを表4に示す。いずれの担体を用いた場合も、MnOx担持量が増加するに連れて比表面積や細孔容量の減少が見られ、このことは担持MnOxナノ粒子が細孔の一部を塞栓したことを示唆している。

HCHO除去テストは50 mgの試料を用いて30°Cで行

表4 未担持ACNFおよびMnOx担持ACNF複合材の細孔構造パラメーター

担体	MnOx 担持量 (wt.%)	全比表面積 (m ² /g)	全細孔容量 (cm ³ /g)	平均細孔径 (nm)
ACNF	0	487	0.18	0.74
	0.5	477	0.15	0.63
	1	451	0.13	0.58
	5	255	0.10	0.78
	20	162	0.04	0.49
FE100	0	557	0.17	0.61
	0.5	513	0.14	0.55
	1	484	0.13	0.54
	5	495	0.19	0.77
	20	354	0.12	0.68
FE300	0	777	0.45	1.16
	0.5	755	0.42	1.11
	1	740	0.40	1.08
	5	641	0.42	1.31
	20	218	0.06	0.55

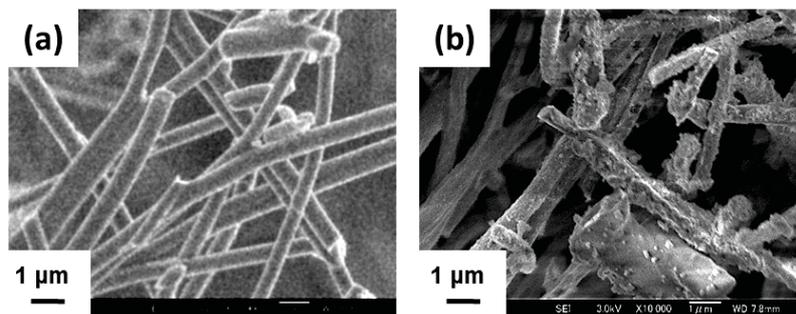


図7 (a) 未担持 ACNF および(b) MnOx 担持 ACNF 複合材の SEM 像

った。HCHO 濃度 10 ppmv の導入ガスは、20 ppmv HCHO/N₂ガスを HCHO/N₂ : N₂ : O₂ = 5 : 4 : 1 で混合することで調整した。なお、全流量は 100 mL/min とした。破過時間は、出口 HCHO 濃度 (C) が 0.5 ppmv、つまり導入ガス中 HCHO 濃度 (C₀) の 0.05% となった時間として求めた。

図8に、乾燥条件 (R.H. = 0%) での結果を示す。まず、MnOx 未担持の場合について見てみると、FE100 や FE300 と比べて繊維径が小さい ACNF が比表面積や細孔容量が小さいにも関わらず長い破過時間を示した。この傾向は、先に示した結果と一致しているが、その値は図2や図4で示したものとかなり異なっていた。この要因については検討が不十分で今後更なる研究が必要であるが、本実験においては導入ガスに酸素が共存しており、このことが HCHO 吸着能低下の一因である可能性がある。次に、MnOx 担持による影響を見てみる。ACNF においては

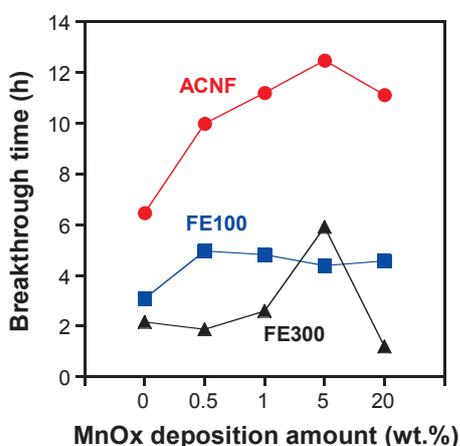


図8 紫外線非照射・乾燥条件における HCHO 破過時間の MnOx 担持量依存性 (30°C, C₀ = 10 ppmv, 試料量 = 50 mg)

MnOx 担持により大きな HCHO 破過時間の延伸が観察され、例えば、担持量が 5 wt.% では、未担持 ACNF の約 2 倍に相当する 12.5 時間の破過時間を示した。MnOx 担持量を 20 wt.% へと増加すると破過時間は 11.1 時間と短縮したが、未担持 ACNF と比べると依然優れた HCHO 除去特性を有することがわかった。担持量 20 wt.% における HCHO 除去能の低下は、担持 MnOx ナノ粒子による ACNF のミクロ孔塞栓が要因であると考えられ、マイルドな再賦活処理により HCHO 除去能の改善が期待される。また、MnOx 担持による HCHO 破過時間の延伸は担体に FE100 を用いた際にも見られたが、ACNF 程の改善は見られなかった。一方、FE300 を担体とした場合は、担持量 5 wt.% の時以外では HCHO 除去能改善は殆ど見られなかった。

高湿度下における HCHO 除去特性の低下は、MnOx 担持ありなしに関わらず全ての試料において見られた (図9)。特に、FE100 や FE300 を担体とした場合は、MnOx 担持量に関わらず破過時間は 1 時間以内であった。しかしながら、ACNF を担体として用いた場合は、相対湿度 90% という非常な高湿度においてさえも HCHO 除去能を高いレベルで保持しており、特に、MnOx 担持量が 5 wt.% のときは 10 時間以上の破過時間を示した。なお、担体なしの MnOx のみ (MnO, MnO₂, Mn₂O₃, または Mn₃O₄) を同測定条件で評価したところ、破過時間は乾燥条件でも 1 時間以内、相対湿度 90% では 30 分以内であり、炭素多孔体との複合化の有効性が確認できた。

次に、ACNF と MnOx の複合化による HCHO 除去能向上のメカニズムを解明するために、出口ガスの組成分析を行った。ここで用いた試料は、未担持 ACNF、MnOx 20

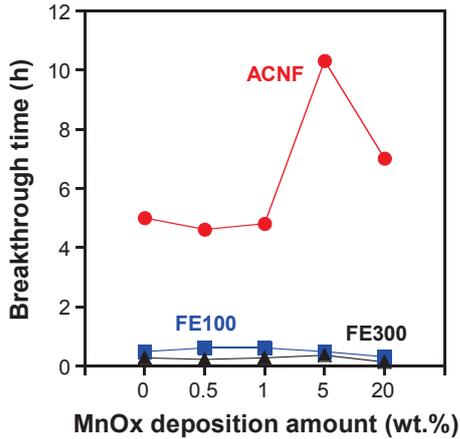
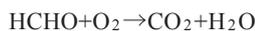


図9 紫外線非照射・高湿度条件 (R.H. = 90%) における HCHO 破過時間の MnOx 担持量依存性 (30°C, C₀ = 10 ppmv, 試料量 = 50 mg)

wt.%担持 ACNF (MnOx(20)@ACNF)、および MnOx 20 wt.%担持石英ウール (MnOx(20)@Qz) である。MnOx(20)@Qz は、無孔性石英ウールを担体として、MnOx(20)@ACNF と同様の MnOx 担持法により調製した。また、メカニズム解明実験においては、導入ガス (全流量 = 100 mL/min) として HCHO 濃度 140 ppmv の混合ガス (285 ppmv HCHO/N₂ガスを N₂/O₂ (4:1, v/v) ガスで希釈して調整) を用い、出口ガス中の HCHO および CO₂ の定量は GASTEC 社製の検出管を用いて行った。

図10に、上記の3種の試料を用いて乾燥条件で行ったメカニズム解明実験における出口ガス中の HCHO および CO₂濃度の変化を示す。未担持 ACNF の HCHO 破過曲線では、約 1.5 時間の誘導時間が見られたが、出口ガス中に CO₂ は全く検出されなかった。一方、MnOx(20)@ACNF、MnOx(20)@Qz の何れにおいても CO₂ が検出された。このことから、担持された MnOx ナノ粒子が次の化学式による HCHO の CO₂ および H₂O への酸化分解反応の触媒として働いていることが確認できる。



MnOx(20)@Qz の場合は、導入ガス流通開始直後から CO₂ が出口ガス中に検出され、その濃度は時間経過と共に徐々に減少し、約 2 時間後にゼロとなった。HCHO も当初から検出され、出口ガス中 HCHO 濃度は 1.5 時間以内に導入 HCHO 濃度である 140 ppmv に達した。

MnOx(20)@ACNF では、導入ガス流通開始後 2.5 時間が経過してから CO₂ が検出されるようになった。その後、出口ガス中 CO₂ 濃度は増加して 4 時間経過後に約 50 ppmv に達した後減少に転じ、10 時間後に検出限界以下となった。また、未担持 ACNF と同様に HCHO 検出までに 1~1.5 時間の誘導時間が観察された。無孔性石英ウールを担体とした際に誘導時間が観察されなかったことから、ACNF や MnOx(20)@ACNF で見られた誘導時間において、HCHO はまず ACNF のマイクロ孔に吸着していることがわかる。これらのことから、MnOx 担持 ACNF における HCHO 除去過程は、(1) ACNF ミクロ孔への吸着、および (2) 担持 MnOx 触媒による酸化分解、の二段階で進むと結論付けた。また、図10に示した MnOx(20)@ACNF の HCHO および CO₂濃度の時間変化曲線から、生成 CO₂量は除去 HCHO 量の約 51%と算出された。HCHO が MnOx ナノ粒子により上記の反応式に従って酸化分解されたとすると、化学量論的には消費 HCHO と等モル量の CO₂が生成するはずである。このことから、MnOx(20)@ACNF により除去された HCHO の約半量は HCHO としてまたは一部分解した形で ACNF に吸着していると予想され、実際に破過後の MnOx(20)@ACNF 試料を TPD 分析したところ、HCHO 分子の脱着を確認している。

以上の通り、ACNF 担体と MnOx触媒の有する機能複合化による HCHO 除去能向上という我々の材料開発

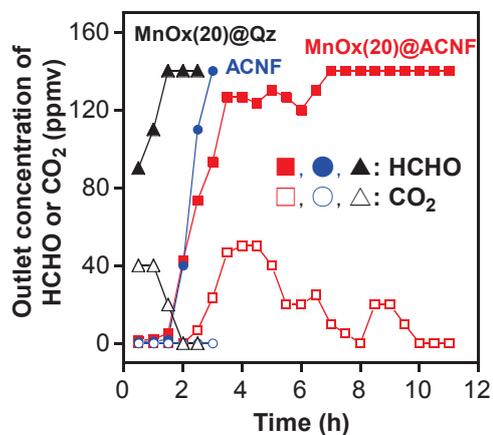


図10 紫外線非照射・乾燥条件における出口ガス中 HCHO および CO₂濃度の時間変化 (30°C, C₀ = 140 ppmv, 試料量 = 50 mg)

コンセプトの有効性を確認することができた。MnOx 担持 ACNF 複合触媒は乾燥・湿潤のいずれの条件においても高い HCHO 除去能を示した。特に、MnOx 担持量が 5 wt.% においては ACNF と MnOx の著しいシナジー効果が見られ、紫外線非照射・室温においても ACNF 単体に比べて約 2 倍の HCHO 除去が可能であった。この顕著な HCHO 除去能の向上は、ACNF の吸着性能と MnOx の触媒性能の単なる足し合わせでは説明できない。現在のところ、(1) 担持 MnOx ナノ粒子の触媒活性表面積の増加、および(2) MnOx 触媒による HCHO 酸化分解機会の増加、がシナジー効果の主要因と考えている。つまり、繊維が太い FE100 や FE300 と比べ、繊維径が約 500 nm と細い ACNF は相対的に外比表面積が大きく、そのため MnOx ナノ粒子はより高分散度かつ小粒径で担持されると予想される。また、高い HCHO 吸着能を有する ACNF のミクロ孔には低濃度気相 HCHO でさえも高密度吸着されるため、ACNF に担持した MnOx 触媒近傍の局所 HCHO 濃度が高くなり、このため HCHO の触媒酸化分解の機会が増加すると期待される。

4. おわりに

本稿では、屋内空気環境改善に向けた高性能炭素材の開発という我々の取り組みを紹介した。表面官能基や細孔深度の制御により高湿度下においても高い HCHO 吸着能を有する活性炭吸着材を、活性炭吸着材と酸化マンガ触媒との複合化により光照射なしで室温・高湿度条件においても HCHO を無害化除去可能な活性炭複合材の創製に成功した。現在、更なる性能向上のために、例えば、細孔深度の最適化、MnOx 触媒失活の原因解明と防止、触媒再生、分散担持法・条件の最適化などについて研究を進めている。

謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構戦略的国際科学技

術協力推進事業「活性炭素繊維及び活性ナノ炭素繊維を用いた日中大都市大気保全のための迅速・継続対処技術開発」、九州大学グローバル COE プログラム「新炭素資源学」、科研費若手 B (22750014) および株式会社 KRI の援助を受けて実施されました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Kyung Jin Lee, Jin Miyawaki, Nanako Shiratori, Seong-Ho Yoon, Jyongsik Jang, Toward an effective adsorbent for polar pollutants: Formaldehyde adsorption by activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, **260**, 82-88 (2013).
- 2) Kyung Jin Lee, Nanako Shiratori, Gang Ho Lee, Jin Miyawaki, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon, Jyongsik Jang, Activated carbon nanofiber produced from electrospun polyacrylonitrile nanofiber as a highly efficient formaldehyde adsorbent, *Carbon*, **48**(15), 4248-4255 (2010).
- 3) Nanako Shiratori, Kyung Jin Lee, Jin Miyawaki, Seong-Hwa Hong, Isao Mochida, Bai An, Kiyoshi Yokogawa, Jyongsik Jang, Seong-Ho Yoon, Pore structure analysis of activated carbon fiber by microdomain-based model, *Langmuir*, **25**(13), 7631-7637 (2009).
- 4) Jin Miyawaki, Gang-Ho Lee, Joonroung Yeh, Nanako Shiratori, Takaaki Shimohara, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon, Development of carbon-supported hybrid catalyst for clean removal of formaldehyde indoors, *Catal. Today*, **185**(1), 278-283 (2012).
- 5) 持田勲、尹聖昊、宮脇仁、佐藤正洋、丹羽淳、松永興哲、揮発性有害物質除去材およびその製造方法、特開 2010-274178.
- 6) Yoshika Sekine, Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atomos. Environ.*, **36**(35), 5543-5547 (2002).