

ポリアクリロニトリル (PAN) から調製した 活性炭素繊維による Cd(II) の吸着

古宿 麻美¹⁾, ムハマド・アバス・アマド・ザイニ¹⁾,
相川 正美²⁾, 天野 佳正^{1,3)}, 町田 基^{1,3)}

¹⁾千葉大学大学院工学研究科 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33)

²⁾木更津工業高等専門学校 (〒292-0041 千葉県木更津市清見台東2-11-1)

³⁾千葉大学総合安全衛生管理機構 (〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33)

[平成22年 5月24日受付, 平成22年 9月24日受理]

Adsorption of Cd(II) on Activated Carbon Fiber Prepared from Polyacrylonitrile (PAN)

Mami FURUYADO¹⁾, Muhammad Abbas AHMAD ZAINI¹⁾, Masami AIKAWA²⁾,
Yoshimasa AMANO^{1,3)} and Motoi MACHIDA^{1,3)}

¹⁾Graduate School of Engineering, Chiba University
(1-33, Yayoi, Inage, Chiba, Chiba 263-8522)

²⁾Faculty of Science, Kisarazu National College of Technology
(2-11-1, Kiyomidai-higashi, Kisarazu, Chiba 292-0041)

³⁾Safety and Health Organization, Chiba University
(1-33, Yayoi, Inage, Chiba, Chiba 263-8522)

[Received May 24, 2010; Accepted September 24, 2010]

Summary

Polyacrylonitrile (PAN)-based activated carbon fiber (PAN-ACF) was prepared with various temperatures of both air treatment (350, 400, 425 and 450 °C) and activation (850 and 900 °C). The observation for the surface nitrogen with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed the presence of quaternary-N and pyridinic-N on PAN-ACF. The rise in both the air treatment and the activation temperature increased the nitrogen content in PAN-ACF and also extended the specific surface area. The resultant PAN-ACF prepared at the higher temperature preferably adsorbed Cd(II). The amounts of Cd(II) adsorption were much greater for PAN-ACF than the commercial coal pitch-based ACF containing less amount of nitrogen despite that specific surface area for the coal pitch ACF was twice as great as that for PAN-ACF. The activated carbon fiber possessing greater nitrogen content in the peripheral of the graphite sheet was considered to be effective for the Cd(II) adsorption.

Key words: activated carbon fiber, polyacrylonitrile, Cd(II), adsorption

1. はじめに

重金属イオンは、工場や廃棄物処分場などから排出される。代謝毒で非分解性であるため、重金属イオンは環境中の有毒物質に分類されている¹⁾。生体への過剰な摂取は腎障害や肝硬変を引き起こす。例えばカドミウムはイタイイタイ病の原因物質とされ、省令により排出基準値²⁾が定められている。

一般的な重金属の除去方法として抽出、凝集沈殿、イオン交換、吸着などによる分離があるが³⁾、本研究では安価で再生可能な活性炭吸着に着目した。従来の研究により、酸性官能基の豊富な活性炭が、重金属イオンの除去に有効であることが明らかとなっている^{4,5)}。一方で窒素官能基(塩基性官能基)を有する活性炭と重金

属イオン吸着の関係も調べられ、窒素官能基が重金属イオン除去に有効であることが確認されている^{6,7)}。

活性炭は、粒状または粉末状で主に使用されているが、近年第三の活性炭として繊維状活性炭(Activated Carbon Fiber; ACF)が注目されている。繊維状活性炭は外表面の面積が大きいいため、吸着分子の拡散の影響が大きく減少し、有機物の吸着速度が粒状のものより100-1000倍大きい⁸⁾。また炭塵の発生が少なく、扱いやすいことからフェルトなどに加工が容易であり、主に浄水器などに使用されている⁸⁾。活性炭素繊維にはレーヨン^{9,10)}、ポリアクリロニトリル(PAN)、フェノール樹脂、ピッチ¹¹⁾などを前駆体としたものがあり、現在主流となっているのがPAN-ACFである。繊維の形状を保ったままPAN-ACFを調製するには、前処理として耐炭化(不融化)す

る必要がある。PANの環化反応が200-300℃で起こるため、前処理は一般的に300℃以下で行われており^{12,13)}、400℃以上ではあまり行われていない。しかしSurianarayananらは、PANの環化反応が十分に進み、ラダー構造となるのは425℃と報告している¹⁴⁾。

以上のことから本研究では、窒素を多く含むPAN繊維を前駆体として、300℃以上で前処理および賦活処理を行うことで重金属イオンの吸着に有効な活性炭素繊維の調製を試みた。PAN-ACFによる水溶液中のCu(II)とPb(II)吸着に対する有効性は確認されている¹⁵⁾。本研究では、吸着質にCd(II)を用いて調製した活性炭素繊維の吸着性能の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 供試炭

ポリアクリロニトリル繊維(東レ株式会社)を195, 205, 215℃で一晩ずつ、合わせて3日間空気処理を行い耐炎化(不融化)した。耐炎化したものをさらに様々な温度(350, 400, 425, 450℃)で1時間空気処理した。これらを850, 900℃で1時間、流量300 mL/min、二酸化炭素雰囲気中で賦活した。空気処理時間及び賦活時間の変化によっても、活性炭の物性が変化すると考えられるが、空気処理時間は文献¹⁴⁾より、十分に環化反応が進む1時間で行ったところ、収率が40%と低くなった。さらに長時間行うと収率の減少が大きいと考えられるため、空気処理時間は1時間とした。また賦活時間を1時間と1.5時間で行ったところ、Cd(II)の吸着量に大きく差が出ず、収率の低下を招くのみであるため、すべて1時間とした。賦活に二酸化炭素を用いた理由は、繊維の形状を保ち、活性炭中の窒素の損失を最小限にするためである¹⁶⁾。空気処理温度350℃、賦活温度900℃、賦活時間1時間で調製したACFをPN350 C-9-1とする。比較として、市販の石炭ピッチ系繊維状活性炭(ユニチカ株式会社, A10)を900℃で1時間、ヘリウム雰囲気中で脱気(Out-gassed, OG)したA10-OGを用いた。

2.2 吸着質

塩化カドミウム(関東化学製, 試薬鹿特級)を、カドミウム換算で1000 mg/Lに調整し、保存用水溶液とした。この溶液を蒸留水で所定濃度に希釈し実験に使用した。

2.3 比表面積測定

供試炭の比表面積は比表面積・細孔分布測定装置(Beckman Coulter製, SA3100)によって測定した。活性炭0.07 gを110℃のオープンで1時間乾燥させ、300℃、2時間、真空中で脱気した。液体窒素温度(-196℃)における窒素吸脱着等温線から、BET法及び α_s -plotを使用するSPE(Subtracting Pore Effect)法¹⁷⁾を用いることで比表面積を得た。SPE法は、未だ広く使われていないが、リファレンススタンダード(比較的比表面積の小さい標準試料)を測定して、これを窒素の標準等温線とし、未知試料(多孔質で高表面積)の窒素吸着等温線からのずれを修正する比較プロット法で、より正確な値が見積もられると考えられている。即ち、マイクロ孔(細孔径<2 nm)で観測される、低窒素相対圧でのプローブとなる窒素分子の過剰吸着や高相対圧での窒素分子の毛管凝縮の影響を取り除いて比表面積を求めることができる¹⁷⁾。一方、BET法は広範囲に使われているものの、平坦表面への多層窒素吸着を仮定しているため、マイクロ孔が多い試料ではSPE法の様に過剰吸着の影響を排除し難く、比表面積が大きい値となりやすい。またウルトラマイクロ孔(細孔径<0.7 nm)を有する試料では、窒素分子が細孔に入りづらいため、逆に比表面積が小さくなりやすいと考

えられる。従って、SPE法は比較的真値に近い値を示す意味で、またBET法は他の多くの文献値と比較する意味で、二つの方法を用いて比表面積を算出した。なお、 α_s -plotに用いるリファレンススタンダード(標準試料)はMicromeritics社のCarbon Blackを用いた。

2.4 元素分析

供試炭の元素組成を元素分析装置(Perkin-Elmer製, Perkin-Elmer 2400)を用いて測定した。活性炭を粉砕し、110℃で1時間乾燥させた。乾燥させた活性炭1 mgを、スズ箔に包んで980℃で完全燃焼しC, H, Nの組成含有率を得た。活性炭が吸湿性であることを考慮して、あらかじめ測定した吸湿水量を差し引いて各々の値を求めた。また、活性炭の組成をC, H, N, Oのみと仮定し、100%からC, H, N含有率(%)の総量を引くことでOの含有率(%)を算出した。

2.5 X線光電子分光法(XPS)による表面元素の分析

供試炭の表面元素をX線光電子分光装置(日本電子製, JPS-9010 MX)によって測定した。活性炭を粉砕し、110℃で1時間乾燥させたものを両面粘着テープに均一に付着させた。このテープを金属板に張り付けて、常温で一晩真空脱気した。X線源としてMg K α ($h\nu = 1254$ eV)を用い、加速電圧を10 kV、エミッション電流を10 mAとし、 $1-2 \times 10^{-7}$ Paで測定を行った。X線を照射し、放出された光電子の運動エネルギーを測定することでX線光電子スペクトルを得た。これを解析し、文献値¹⁸⁻²⁰⁾と比較することで表面元素の定性・定量を行った。

2.6 吸着実験

共栓付き三角フラスコに、所定の濃度(5-100 mg/L)に希釈したCd(II)溶液25 mLと活性炭0.05 gを加えた。恒温振とう器(東京理化学器械製, NCS-3000)を用いて25℃, 100 rpmで24時間振とうした。振とう後、活性炭と溶液を分離させ、溶液pHをpHメーター(堀場製作所製, D-21)によって測定した。また、採取した溶液のCd(II)濃度を原子吸光光度計(アナリティクイエナ製, novAA300)で測定し、吸着量を算出した。

3. 結果と考察

3.1 活性炭の物性

空気処理温度及び賦活温度を変えて調製したPAN-ACF及びA10-OGの収率、比表面積及び元素組成をTable 1に示す。すべての活性炭において、SPE法を用いて求めた比表面積は、BET法で求めた値より大きくなった。BET法では、特にマイクロ孔においてグラファイト層間が狭いため細孔内部に入りづらく、十分に窒素分子が吸着できなかつたため、値が小さくなったと考えられる。

賦活温度900℃のPN425 C-9-1と850℃のPN425 C-8.5-1を比較すると、空気処理温度が一定のとき、より高温で賦活するほど比表面積が増大し、それに伴い収率が減少した。これより活性炭は、賦活温度が高いほど以下に示すように、二酸化炭素との反応が進みやすくなり²¹⁾、比表面積が大きくなったと考えられる。



空気処理温度が一定のとき、賦活温度が高いほど活性炭中の窒素量が少なくなった。活性炭中の窒素は800℃以上でN₂またはHCNに変換する²²⁾。賦活温度が高いほど、活性炭中の窒素がN₂またはHCNへ変換したため、活性炭中の窒素量が少なくなったと考えられる。

Table 1 Properties of activated carbons

Sample	Yield (%)	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{G-s}}$ (m^2/g)	Elemental composition (w%)			
				C	H	N	O*
PAN	-	-	-	69.9	4.73	25.4	0.00
PN425C-9-1	12.7	466	532	80.1	0.23	12.2	7.47
PN425C-8.5-1	22.3	201	216	75.2	0.00	15.3	9.50
PN350C-9-1	23.8	670	872	81.7	0.09	9.47	8.74
A10-OG	-	1160	1194	95.5	0.08	0.58	3.84

* Calculated by difference

空気処理温度 350℃ の PN350 C-9-1 と 425℃ の PN425 C-9-1 を比較すると、賦活温度が一定のとき、空気処理温度が高いほど比表面積、収率は減少したが、窒素量は増加した。空気処理温度が高いほど環化が十分に進んでより強いラダー構造になることが知られている¹⁴⁾。このため、賦活で損失する窒素量が少なくなり、比表面積が減少したと考えられる。

PAN-ACF の酸素量は脱気活性炭である A10-OG の 2 倍以上である。これは前処理として空気処理を行ったため、酸素量が多くなったと考えられる。また Sato ら²³⁾ によると、700℃ の脱気で酸性官能基であるカルボキシル基及びフェノール性水酸基がそれぞれ約 100%、35% 脱離する。PAN-ACF 及び A10-OG は 900℃ で賦活または脱気処理をしていることから、カルボキシル基はほとんど存在せず、弱酸性基のフェノール性水酸基あるいはキノン、クロメンなどの塩基性酸素が存在していると考えられる。

3.2 活性炭表面元素の分析

XPS による PN425 C-9-1 の N1s スペクトルをピーク分離したものが Fig. 1 である。ピーク分離を結合エネルギー 397.9 eV, 400.6 eV, 403.2 eV のみで行うとスペクトルとずれが生じたため、文献に記載されていたピリドンの結合エネルギー 399.1 eV を加えたところ N 1s 全体のスペクトルをよく再現できた。また PAN-ACF 表面の推定された各窒素官能基の結合エネルギー (binding energy) 及び全窒素のピーク面積に対する各窒素官能基のピーク面積の比率 (Ratio, %) を Table 2 に示す。

Fig. 1 及び Table 2 と、文献報告値¹⁸⁻²⁰⁾ との比較及び Surianarayanan ら¹⁴⁾ による PAN の環化反応より、397.9 eV の結合エネルギーはピリジン窒素、400.6 eV は第四級窒素、399.1 eV はピリドン、403.2 eV は酸化窒素であると考えられる。特に PN425 C-9-1 中にはピリジン窒素及び第四級窒素が多く存在することがわかった。しかし、Fig. 2 に示すように第四級窒素は正に帯電しているため、Cd(II) などのカチオンとは反発して吸着には不利に働き、吸着には主にピリジンとピリドンが作用すると予測できる。

3.3 Cd(II) の吸着による PAN-ACF の評価

空気処理温度及び賦活温度を変えて調製した PAN-ACF を用いて、Cd(II) の吸着を行った。初期 Cd(II) 濃度 20 mg/L (0.18 mmol/L) のときの吸着量 Q_e を示したのが Fig. 3 である。

空気処理温度及び賦活温度が高いほど Cd(II) の吸着量が増加し、特に空気処理温度が 425℃ 以上、賦活温度が 900℃ の条件では Cd(II) の吸着率が 90% 以上を示した。Table 1 において、空気処理温度 425℃ の PN425 C-9-1 と 350℃ の PN350 C-9-1 を比較すると、空気処理温度が高いほど PAN-ACF 中の窒素量が多くなった。また賦活温度 900℃ の PN425 C-9-1 と 850℃ の PN425 C-8.5-1 を

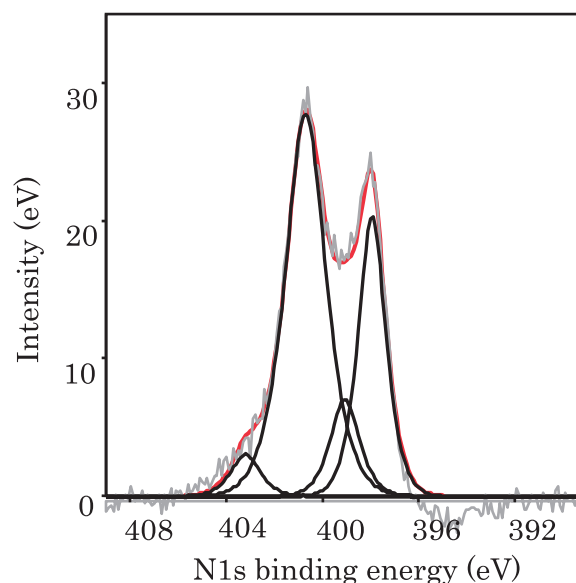


Fig. 1 Curve-fit spectra of XPS N1s peaks envelopes

Table 2 Fitting results of N1s peaks of PAN-ACFs

Sample	B.E.* (eV)	Ratio (%)	Functional forms
PN425C-9-1	397.9	29.2	pyridine-N
	400.7	56.1	quaternary-N
	399.1	10.4	pyridone-N
	403.2	4.34	pyridine-N oxides

* N1s binding energy

比較すると、賦活温度が高いほど比表面積が大きくなった。吸着実験の結果と照らし合わせると、窒素量が多く、かつ比表面積の大きい PAN-ACF が Cd(II) の吸着に有効であると考えられる。特に、PN425 C-9-1 と PN350 C-9-1 を比較した際、窒素量及び Cd(II) の吸着量は PN425 C-9-1 の方が多いこと、比表面積は PN350 C-9-1 の方が大きいことから、Ahmad Zaini ら¹⁵⁾ が示すような空気処理及び賦活による構造変化が考えられる。つまり空気処理温度が 350℃ のときは環化反応が不十分だったため、Cd(II) の吸着点となるピリジン窒素と未反応のニトリル窒素が賦活によって取り除かれ、グラフトシートが生成しやすくなり表面積が大きくなると考えられ

る。425℃のときはピリジンが連なった強いラダー構造ができていため、賦活によって取り除かれる窒素量は少なく、グラファイトシートが生成し難くなるため、表面積は小さく考えられる。即ち、賦活温度が一定のとき空気処理温度が高いほど、表面積は小さいが吸着点となるピリジンが多く存在する構造となると推定される。窒素と同様に酸素にも非共有電子対は存在するが、Table 1における PAN-ACF 中の酸素量と Fig. 3 における Cd(II) の吸着量の間に関連性が見られない。この酸素は、弱酸性基のフェノール性水酸基あるいはキノン、クロメンなどの塩基性酸素と考えられるが、Cd(II) に対する吸着力も弱く π 電子雲との区別ができないため、本論文では弱い吸着サイトである π 電子雲と同等のサイトとして扱った。また一般的に Cd(II) は重金属イオンの中でも活性炭に吸着しにくいとされている^{24,25)} ことから、PAN-ACF は Cd(II) に対して有効な吸着剤として期待できる。

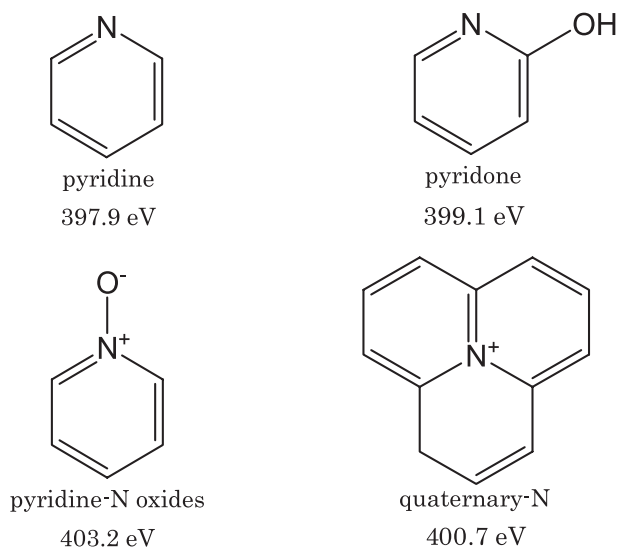


Fig. 2 Presumable forms of nitrogen functional group in PAN-ACFs

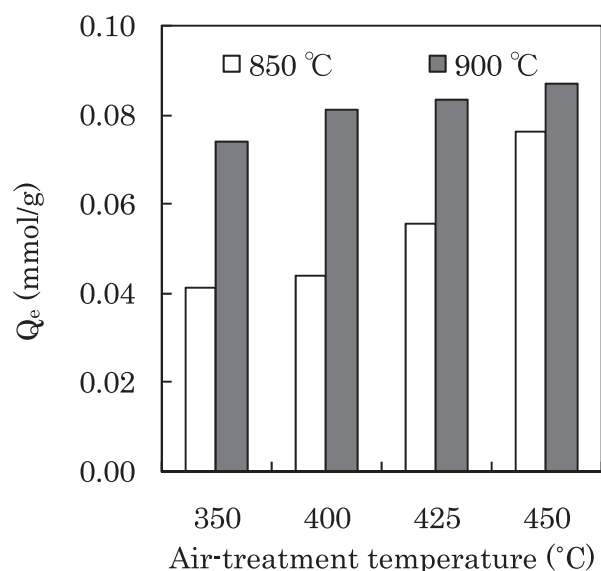


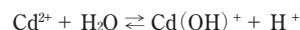
Fig. 3 Amounts of adsorbed Cd(II) as functions of air-treatment and CO₂ activation temperature. □, ■ : CO₂ activation temperature at 850 °C and 900 °C, respectively

3. 4 Cd(II) の吸着による活性炭素繊維の比較

PN425 C-9-1 及び市販の活性炭を脱気した A10-OG を用いて、25℃における溶液中の初期 Cd(II) 濃度 (5 - 100 mg/L) を変化させたときの平衡濃度に対する Cd(II) の平衡吸着量 (吸着等温線) を Fig. 4 に示す。

Table 1 より、調製した PN425 C-9-1 は A10-OG の比表面積の約半分の大きさにもかかわらず、Cd(II) の吸着量は A10-OG に比べ約 1.5 倍増加した。A10-OG のような脱気活性炭は、重金属イオンの吸着に対し、弱い吸着サイトである π 電子雲との静電相互作用により吸着する^{4,7)}。PN425 C-9-1 中には π 電子雲だけでなく、非共有電子対を持つピリジンやピリドンが存在するため、窒素がほとんど存在しない A10-OG よりも吸着量が増加したと考えられる。また空気処理温度や賦活時間など実験条件は異なるが、Jia ら⁶⁾ の PAN を前駆体とした粉末活性炭による Cd(II) の吸着実験のデータと比較しても、本実験で調製した PN425 C-9-1 の方が Cd(II) の吸着量が多くなった。

低濃度において、A10-OG の吸着等温線が S 字を描いた。Yoshihara ら⁴⁾ によると Cd(II) は水溶液中で以下のような平衡状態で存在している。低濃度では平衡は左に移動するため Cd(II) は Cd²⁺ の状態にあり水和している。その嵩高さや活性炭表面が疎水性であることから、低濃度において吸着量が減少したと考えられる。



これに対し、PN425 C-9-1 の吸着等温線は S 字を描かなかった。活性炭は水分子が吸着すると、活性炭のグラファイト層間が狭まる²⁶⁾。ピッチ系炭素繊維はこの変化が著しいのに対し、PAN-ACF は変化が比較的小さい²⁷⁾。このため、PAN-ACF の細孔はあまり狭まらず、低濃度において Cd(II) が水和した状態でも PN425 C-9-1 に吸着できたと考えられる。また溶液の平衡濃度と平衡 pH の関係を示した Fig. 5 より、低濃度において PN425 C-9-1 の平衡 pH が 1 点だけ A10-OG より高い。これより PN425 C-9-1 を入れた溶液では低濃度においても上記の式の平衡が右に進み、吸着種である Cd(OH)⁺ が増えたため、吸着量が増加し吸着量変化が S 字を描かなかったと考えられる。

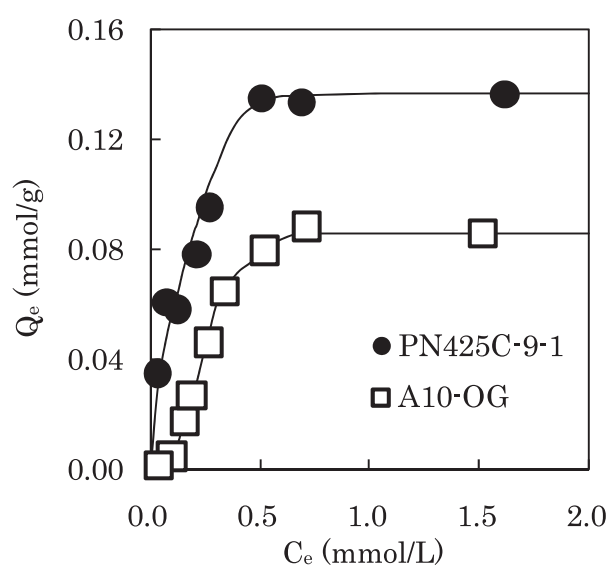


Fig. 4 Adsorption isotherm of Cd(II) on activated carbons

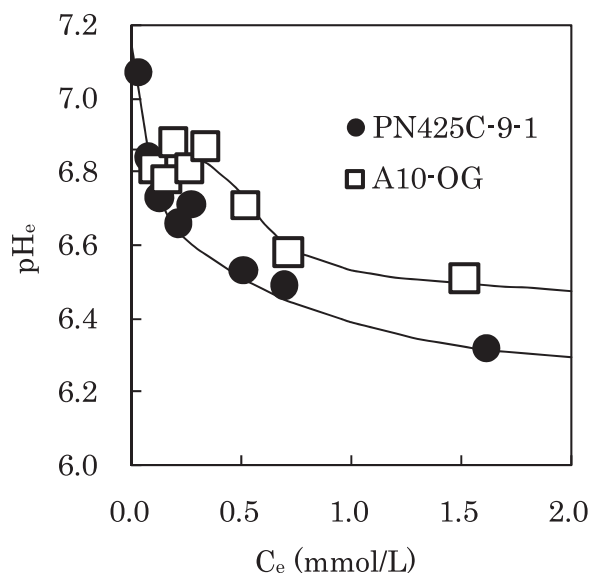


Fig. 5 Relationship between equilibrium Cd(II) concentration and equilibrium pH

4. 結論

本研究では、PAN 繊維を前駆体とした活性炭素繊維を調製し、それを吸着剤として Cd(II) に対する吸着性能の評価を行った。得られた知見は以下の通りである。

- 1) 従来よりも高い温度で空気処理 (400 °C 以上) 及び賦活 (900 °C) を行うことで、窒素含有量が多く比表面積の大きい PAN-ACF が調製できる。
- 2) 調製した PAN-ACF 中には主に第四級窒素及びピリジン窒素が生成した。
- 3) 従来よりも高温で空気処理及び賦活をするほど、処理前の PAN に含まれていた窒素の減少が少なく比表面積の大きい PAN-ACF が調製できた。
- 4) 調製した PAN-ACF は、非共有電子対を持つ窒素が存在するため、窒素がほとんど存在しない A10-OG よりも Cd(II) の吸着に有利に働き、 H^+ の収容力も大きい。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会・科学技術研究費補助金・基盤研究 C「炭素の表面化学と水質汚染物質の吸着・分解メカニズムの解明 (NO. 20510072)」の助成を受けたものです。また本研究を進めるにあたり、多岐にわたるご支援をいただきました千葉大学総合安全衛生管理機構の長尾啓一機構長 (教授, 医学博士) に厚く御礼申し上げます。

また研究を進めるにあたり、XPS 測定に関してご支援くださった千葉大学大学院理学研究科の金子克美教授 (理学博士), 加納博文教授 (理学博士), 大場友則助教 (理学博士) および伊藤努武博士研究員 (理学博士) に厚く御礼申し上げます。

要 約

ポリアクリロニトリル (PAN) ベースの活性炭素繊維 (PAN-ACF) を、空気処理温度 (350, 400, 425, 450 °C) 及び賦活温度 (850, 900 °C) を変化させて調製した。X 線光電子分光法 (XPS) により、調製した PAN-ACF 中には主に第四級窒素及びピリジン窒素が生成

したことがわかった。従来よりも高温で空気処理及び賦活をするほど、処理前の PAN に含まれていた窒素の減少が少なく比表面積の大きい PAN-ACF が調製できた。水溶液中の Cd(II) の吸着実験を行った結果、従来よりも高温で処理した PAN-ACF ほど Cd(II) の吸着量が増加した。また PAN-ACF に対する Cd(II) の吸着量は、比較炭として用いた市販の石炭ピッチ ACF よりも多くなった。活性炭素繊維のグラファイトシート周囲に存在する窒素が Cd(II) の吸着に有効に作用したと考えられる。

文 献

- 1) Duran, A., Soylak, M. and Tuncel, S.A.: Poly(vinyl pyridine-poly ethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, **155**, 114-120, (2008)
- 2) 藤井正美: カドミウム, pp154-157, 「環境・防災ライブラリー 環境の基準 その科学的背景」, 社団法人日本化学会編集, 丸善株式会社, 東京 (1979)
- 3) 浦野紘平: 排水処理技術, pp203-222, 「安全工学講座 8 水質汚濁・土壌汚染」, 安全工学協会編集, 海文堂出版株式会社, 東京 (1982)
- 4) Yoshihara, K., Machida, M. and Tatsumoto, H.: Influence of Cd^{2+} and $Cd(OH)^+$ species on adsorption to activated carbons in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemistry*, **19**, 187-195, (2009)
- 5) Leyva-Ramos, R., Diaz-Flores, P.E., Aragon-Piña, A., Mendoza-Barron, J. and Guerrero-Coronado, R.M.: Adsorption of cadmium(II) from an aqueous solution onto activated carbon cloth. *Separation Science and Technology*, **40**, 2079-2094, (2005)
- 6) Jia, Y.F., Xiao, B. and Thomas, K.M.: Adsorption of metal ions on nitrogen surface functional groups in activated carbons. *Langmuir*, **18**, 470-478, (2002)
- 7) 岡山玲子, Ahmad Zaini, M.A., 相川正美, 町田 基, 立本英機: アンモニア処理活性炭による銅 (II) イオンの吸着, 環境化学, **18**, 533-539, (2008)
- 8) 田中栄治: フェノール系, pp65-69, 「活性炭の応用技術 その維持管理と問題点」, 立本英機, 安部郁夫編集, 株式会社テクノシステム, 東京 (2000)
- 9) Tang, D., Zheng, Z., Lin, K., Luan, J. and Zhang, J.: Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber. *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 49-56, (2007)
- 10) Rong, H., Ryu, Z., Zheng, J. and Zhang, Y.: Effect of air oxidation of rayon-based activated carbon fibers on the adsorption behavior for formaldehyde. *Carbon*, **40**, 2291-2300, (2002)
- 11) Mochida, I. and Kawano, S.: Capture of ammonia by active carbon fibers further activated with sulfuric acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**, 2322-2327, (1991)
- 12) Sun, J. and Wang, Q.: Effects of the oxidation temperature on the structure and properties of polyacrylonitrile-based activated carbon hollow fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 203-207, (2005)
- 13) 平井 實: PAN 系, pp77-83, 「活性炭の応用技術 その維持管理と問題点」, 立本英機, 安部郁夫編集, 株式会社テクノシステム, 東京 (2000)
- 14) Surianarayanan, M., Vijayaraghavan, R. and Raghavan, K.V.: Spectroscopic investigations of polyacrylonitrile thermal degradation. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, **36**,

- 2503-2512, (1998)
- 15) Ahmad Zaini, M.A., Amano, Y., Machida, M.: Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber. *Journal of Hazardous Materials*, **180**, 552-560, (2010)
 - 16) Wang, P.H., Yue, Z.R. and Liu, J.: Conversion of polyacrylonitrile fibers to activated carbon fibers: effect of activation. *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 923-929, (1996)
 - 17) 金子克美: 微細孔体のキャラクタリゼーション, pp287-315, 「コロイド科学 IV コロイド科学実験法」, 社団法人日本化学会編集, 株式会社東京化学同人, 東京 (1996)
 - 18) Pels, J.R., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Zhu, Q. and Thomas, K.M.: Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon*, **33**, 1641-1653, (1995)
 - 19) Wang, P.H., Hong, K.L. and Zhu, Q.R.: Surface analysis of polyacrylonitrile-based activated carbon fibers by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, **62**, 1987-1991, (1996)
 - 20) Wójtowicz, M.A., Pels, J.R. and Moulijn, J.A.: The fate of nitrogen functionalities in coal during pyrolysis and combustion. *Fuel*, **74**, 507-516, (1995)
 - 21) 西野 博: 賦活の基礎, pp47-51, 「新版 活性炭 基礎と応用」, 真田雄三, 鈴木基之, 藤元薫編集, 株式会社講談社サイエンティフィック, 東京 (2003)
 - 22) Ko, T.H., Chiranairadul, P., Lu, C.K. and Lin, C.H.: The effects of activation by carbon dioxide on the mechanical properties and structure of PAN-based activated carbon fibers. *Carbon*, **30**, 647-655, (1992)
 - 23) Sato, S., Yoshihara, K., Moriyama, K., Machida, M. and Tatumoto, H.: Influence of activated carbon surface acidity on adsorption of heavy metal ions and aromatics from aqueous solution. *Applied Surface Science*, **253**, 8554-8559, (2007)
 - 24) Wilson, K., Yang, H., Seo, C.W. and Marshall, W.E.: Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. *Biore-source Technology*, **97**, 2266-2270, (2006)
 - 25) Johns, M.M., Marshall, W.E. and Toles, C.A.: Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **71**, 131-140, (1998)
 - 26) Kaneko, K. and Ishii, C.: Superhigh surface area determination of microporous solids. *Colloids and Surfaces*, **67**, 203-212, (1992)
 - 27) 鈴木孝臣: 原子的構造, pp10, 「活性炭の応用技術 その維持管理と問題点」, 立本英機, 安部郁夫編集, 株式会社テクノシステム, 東京 (2000)