#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業



今和 9 日現在 2 年 6月

機関番号: 15401
研究種目:若手研究
研究期間: 2018~2019
課題番号: 18K14045
研究課題名(和文)バルク及びナノ空間物性に基づく超臨界含浸プロセスの設計と金属担持触媒創製への展開
研究課題名(央文)Design of supercritical fluid deposition processes on the basis of physical properties in the bulk and nano spaces for preparing supported metal catalysts
研究代表者
宇敷 育男(Ushiki, Ikuo)
広島大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号・30734850
交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):本研究では,超臨界含浸法による金属担持触媒創製プロセスの設計へ向け,超臨界二酸化炭素(CO2)中における金属前駆体のバルク空間及びナノ空間における平衡物性,具体的には金属前駆体溶解度及び吸着平衡の定量的把握について検討した.摂動論型状態式による溶解度の推算及びメソポーラスシリカへの吸着平衡のモデリングに成功し,超臨界CO2を用いた金属担持多孔質材料調製プロセスに向けた定量的知見を獲得することができた.今後は他種の金属前駆体や担体種における実験データ獲得を含めた検討,極性項の導入などによるモデリング手法の改善,また実際の金属担持触媒調整プロセスとの関連性に関するより詳細な検討 が必要である.

研究成果の学術的意義や社会的意義 金属資源の供給リスクや需要拡大に伴う価格高騰を受け,多くの反応において役立つレアメタル・レアアースな どを有効利用することが我が国の生存戦略上必須となっており,多孔質の材料に触媒金属を埋め込む技術がより 重要となっている.本課題では,地球上に無限に存在するガスである二酸化炭素(CO2)を超臨界状態(臨界温度31 ,臨界圧力7.4 MPa以上の温度・圧力状態)にした流体を用いて高性能の金属含浸多孔質材料を作製する方法 (超臨界流体含浸法)に関して,そのプロセスの効率的設計を目指して熱力学的平衡物性に関する研究を実施 し,上記の結果が得られた.

研究成果の概要(英文): In this project, we studied physical properties in the bulk and nano spaces for efficient design of supercritical carbon dioxide (scCO2) deposition process for preparing supported metal catalysts. We succeeded in predicting the solubility and modeling the adsorption equilibria of various metal acetylacetonates in scCO2 using equations of state based on the perturbation theory, which provides quantitative knowledge for the preparation of metal-supported porous materials using supercritical fluid deposition processes. Further investigations for other metal precursors and supports will be required with the improvement of the thermodynamic models while considering the actual preparation process of the supported metal catalysts.

研究分野:超臨界流体工学

キーワード: 超臨界CO2 溶解度 摂動論 含浸 SAFT 触媒 金属前駆体 多孔質材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)1. 研究開始当初の背景

研究代表者は超臨界状態(臨界温度 31℃, 臨界圧力 7.4 MPa 以上の温度・圧力状態)の二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)に acetylacetonate(acac)などを配位子として有する金属前駆体を溶解させ, これを高比表面積かつ均一細孔構造(細孔径 2~10 nm 程度)を有するメソポーラスシリカなどの多孔質材料に含浸・担持させることで, 高性能の不均一触媒を作製する方法論(超臨界含浸法)に着目してきた[1]. 本プロセスでは, 最初に(i)超臨界 CO<sub>2</sub> へ金属前駆体が溶解し, 次に(ii)多孔質材料の担体が有するナノ細孔内へと金属前駆体が吸着し, 最後に CO<sub>2</sub> を減圧させた後にサンプルを焼成・還元することで目的の金属担持不均一触媒を得ることが出来る. 本プロセスの効率的な設計へ向けては, (i)超臨界 CO<sub>2</sub> への金属前駆体的和溶解度(バルク空間物性)及び(ii)の金属前駆体の担体への吸着平衡(ナノ空間物性)両者に関する詳細な定量的知見獲得が必須であるが, こうした検討事例は極めて僅少であった.

研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究課題では、超臨界含浸法による金属担持触媒創製プロセスの効率的 設計へ向けて、超臨界 CO<sub>2</sub>中における金属前駆体に関して、溶解度及び吸着平衡の定量的知見獲得 を目的とした.

3. 研究の方法

(超臨界 CO2 中の金属前駆体溶解度の熱力学的モデリング)

超臨界 CO<sub>2</sub> 中における金属溶解度については、その状態式によるモデリングが必須である. 一般に acac 等の金属前駆体は高温で熱分解し臨界定数が事実上存在しないため、Peng-Robinson 等の cubic 型状態式は不適当と考えられる. そこで本研究では摂動論に基づく熱力学的状態式である PC-SAFT (perturbed chain - statistical associating fluid theory)[2]に着目し、超臨界 CO<sub>2</sub> 中における金属前駆体溶 解度のモデリング及び推算を検討した. この際、対象とする金属前駆体は、その超臨界 CO<sub>2</sub> 中における 溶解度データが幅広い温度・圧力領域において Haruki ら[3-6]により報告されている Cr(acac)<sub>3</sub>, Cu(acac)<sub>2</sub>, Fe(acac)<sub>3</sub> 及び Co(acac)<sub>3</sub>とした.

PC-SAFT は、Eq. (1)のように無次元残余 Helmholtz エネルギーa<sup>res</sup>の和として表現され、剛体球が連結した剛体球鎖 a<sup>hard chain</sup>を基準項とし、分散力(van der Waals 力)の影響を摂動項 a<sup>dispersion</sup> により考慮する.

$$a^{\text{res}} = a^{\text{hard chain}} + a^{\text{dispersion}}$$

(1)

CO<sub>2</sub>に関する PC-SAFT の純成分パラメーター $m_i$ (セグメント数),  $\sigma_i$ (セグメント径)及び $\varepsilon_i$ (分散エネル ギー)は Diamantonis and Economou [7]の値を用いた.一方,金属前駆体に関する PC-SAFT パラメータ ーは報告されておらず,また純物質の物性からの決定も極めて困難であった.そこで本研究では Sadowski らの研究グループが水溶液中における薬剤溶解度を推算するために行っているアプローチ [8,9]を参考にし,異なる性質を持つ一般的な有機溶媒であるアセトン,トルエン,酢酸エチルに対する 各種金属前駆体の飽和溶解度を測定した上で,平均相対偏差 ARD (Eq. (2))を目的関数として, $m_{\text{prec}}$ ,  $\sigma_{\text{prec}}$ ,  $\varepsilon_{\text{prec}}$  をフィッティングパラメーターとした PC-SAFT による相関 (Eqs. (3)-(6)[10])を行った.

$$ARD = \frac{1}{ND} \sum \frac{\left| y_{\text{prec,calc}} - y_{\text{prec,exp}} \right|}{y_{\text{prec,exp}}} \times 100$$
(2)

$$y_{\rm prec} = \frac{1}{\gamma_{\rm prec} \left( m_{\rm prec}, \sigma_{\rm prec}, \varepsilon_{\rm prec} \right)} \exp \left\{ -\frac{\Delta H^{\rm f}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{\rm m}} \right) \right\}$$
(3)

$$\mu_{\rm prec}^{\rm res} = kT \left( \frac{\partial \left( Na^{\rm res} \right)}{\partial N_{\rm prec}} \right)_{T,V,N_{j\neq \rm prec}}$$
(4)

$$\ln\varphi_{\rm prec} = \frac{\mu_{\rm prec}^{\rm res}}{kT} - \ln Z \tag{5}$$

$$\gamma_{\rm prec} = \frac{\varphi_{\rm prec}}{\varphi_{\rm prec,0}(y_{\rm prec} \to 1)} \tag{6}$$

$$y_{\rm prec} = \frac{P^{\rm sub}}{P\varphi_{\rm prec}^{\rm scf}\left(m_{\rm prec}, \sigma_{\rm prec}, \varepsilon_{\rm prec}\right)} \exp\left[\frac{v^{\rm solid}}{RT}(P - P^{\rm sub})\right]$$
(7)

$$\varepsilon_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right) \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \tag{8}$$

更に相関で決定した純成分パラメーターを Eq. (7)[10]に適用することで超臨界 CO<sub>2</sub> 中の金属前駆体 溶解度を推算した. なお計算において Eqs. (3), (7)中の金属前駆体の融解エンタルピー $\Delta H^{f}$ , 融解温度  $T_{m}$ , 昇華圧  $P^{sub}$  及び固体モル密度  $v^{solid}$  は文献値 [11-15]を用い, Eq. (8)の Lorentz–Berthelot 結合則 における溶媒ー金属前駆体間の相互作用パラメーター $k_{ij}$  は 0 とした.

## (超臨界 CO2 雰囲気下における吸着平衡)

研究代表者らが報告済み[1, 16]の超臨界 CO<sub>2</sub>中におけるメソポーラスシリカへの金属前駆体吸着平 衡データをターゲットして, PC-SAFT と同様の摂動論型状態式であり,吸着平衡を表現するための二次 元型に拡張可能な SAFT-VR (Statistical associating fluid theory for potential variable range) [17, 18]に よる熱力学的モデリングを行なった.対象とする吸着剤(多孔質担体)であるメソポーラスシリカは 2Dhexagonal 構造を有する MCM-41 および MSU-H, また複雑な 3 次元構造を有する HMS の 3 種類と し,金属前駆体は水素化反応の触媒として用いられる Rh の前駆体である Rh(acac)<sub>3</sub> 及び Fischer-Tropsch 反応における触媒である Co 前駆体の Co(acac)<sub>3</sub>とした. Table 1 に用いた吸着剤の物性値を示 す.

Table 1.	対象とした	吸着剤の	物性値
----------	-------	------	-----

Mesoporous silica	Specific surface area [m²/g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Mean pore size [nm]
MCM-41	1011	1.15	2.7
MSU-H	585	0.80	8.2
HMS	759	1.60	3.2

$$a_{3D}^{\text{res}} = a^{\text{hard sphere}} + a_{3D}^{\text{dispersion}} + a_{3D}^{\text{chain}}$$
(9)

 $a_{2\mathrm{D}}^{\mathrm{res}} = a^{\mathrm{hard\ disc}} + a_{2\mathrm{D}}^{\mathrm{dispersion}} + a_{2\mathrm{D}}^{\mathrm{chain}} \tag{10}$ 

$$\mu_i^{3D} = \mu_i^{2D} + \mu_i^{w} \tag{11}$$

吸着平衡の熱力学的モデリングにおいて、バルク相の化学ポテンシャルμ<sup>3D</sup>の計算に用いる 3D-SAFT-VR モデル[17]は摂動論型の状態式 (Eq. (9))であり、中心からの距離を可変とした井戸型ポテンシャルを採用している. 一方吸着相は、本モデルを2次元で考えた 2D-SAFT-VR モデル[18] (Eq. (10)) と細孔壁からの影響を考慮した wall 項を組み合わせ、吸着平衡時には両相の化学ポテンシャルが等しいという条件 (Eq. (11))を用いて系内に存在する各成分の吸着量 q<sub>i</sub>を算出した. この際, CO<sub>2</sub>のバルク相側(3D)の SAFT-VR 純成分パラメーターは文献値[19]を用い、吸着相側(2D)のパラメーターはメソポーラスシリカへの CO<sub>2</sub>純成分吸着平衡データ[20]へのフィッティングにより求めた. また金属前駆体については、バルク相側のパラメーターは Eq. (7)式による超臨界 CO<sub>2</sub>への溶解度データ[4, 5, 21]への相関から決定した. 吸着相側のパラメーターについては、SAVT-VR による超臨界 CO<sub>2</sub>中の吸着平衡のモデリングにおけるフィッティングパラメーターとした.



Fig. 1 PC-SAFT による超臨界 CO<sub>2</sub> 中における金属前駆体溶解度 ((a) Cr(acac)<sub>3</sub> [3, 4] and Cu(acac)<sub>2</sub> [5]; (b) Fe(acac)<sub>3</sub> [6] and Co(acac)<sub>3</sub> [3, 4]) の推算結果

Fig. 1 に, PC-SAFT 式による超臨界 CO<sub>2</sub> への Cr(acac)<sub>3</sub> [3, 4], Cu(acac)<sub>2</sub> [5], Fe(acac)<sub>3</sub> [6]及び Co(acac)<sub>3</sub> [3, 4]の溶解度推算結果を示す. Fig. 1 より, PC-SAFT を用いて溶解度の傾向を異種分子間 相互作用パラメーター*k<sub>ij</sub>=*0 としても表現可能であった.一方で推算偏差の大きな系も存在したため, 今 後は他の金属前駆体種における検討とともに, PC-SAFT への polar 項の導入などによる本推算手法の 精度向上が課題である.



Fig. 2 (a) SAFT-VR による超臨界 CO<sub>2</sub> 雰囲気下における Rh(acac)<sub>3</sub>の MCM-41, MSU-H, 及び HMS への吸着平衡[1]モデリング結果(助溶媒:メタノール, 温度:333 K, 圧力:15.0 MPa).

Fig. 2 (b) SAFT-VR による超臨界 CO<sub>2</sub> 雰囲気下における Rh(acac)<sub>3</sub> (closed symbols[1], dashed lines)及 び Co(acac)<sub>3</sub>(open symbols [16], solid lines)の MCM-41 への吸着平衡モデリング結果(助溶媒:メタノー ル, 温度:313 K~353 K, 圧力:15.0 MPa).

Fig. 2(a)に温度 333 K, 圧力 15.0 MPa の超臨界 CO<sub>2</sub>雰囲気下における 3 種のメソポーラスシリカへ の Rh(acac)<sub>3</sub> 吸着平衡[1]について, SAFT-VR によるモデリング結果を示す. また Fig. 2(b)は温度 313 K~353 K, 圧力 15.0 MPa における MCM-41 への Rh(acac)<sub>3</sub> 及び Co(acac)<sub>3</sub> 吸着平衡の SAFT-VR によ る計算結果である. これらの結果より, 本モデルによって異なる吸着剤(MCM-41, HMS, MSU-H)及び 様々な温度における金属前駆体吸着平衡を良好に表現可能であり, SAFT-VR の本系に対する適用性 の高さが示された. また Fig. 2(a)に示したように, Rh(acac)<sub>3</sub>の吸着量は MCM-41 の対するものが最も大 きな値を示した. これは比表面積の大きさ(Table 1)に対応する結果であり, こうした傾向も SAFT-VR に より表現可能であることが分かる.

以上のように、本研究課題では摂動論型状態式である PC-SAFT 及び SAFT-VR を用いた超臨界 CO2 中における金属前駆体の溶解度(バルク空間物性)及び吸着平衡(ナノ空間物性)の熱力学的モ デリングを実施し, 超臨界 CO<sub>2</sub>を用いた金属担持多孔質材料調製プロセスに向けた定量的知見を獲得 することができた. 今後は他種の金属前駆体や担体種における実験データ獲得を含めた検討, 極性項 の導入などによるモデリング手法の改善, また実際の金属担持触媒調整プロセスとの関連性に関するよ り詳細な検討が必要である.

<引用文献>

[1] I. Ushiki et al., J. Supercrit. Fluid., 120 (2017) 240-248.

[2] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 1244-1260.

[3] M. Haruki et al., Fluid Phase Equilib., 357 (2013) 50-56.

[4] M. Haruki et al., Fluid Phase Equilib., 297 (2010) 155-161.

[5] M. Haruki et al., J. Chem. Eng. Data, 56 (2011) 2230-2235.

[6] M. Haruki et al., Fluid Phase Equilib., 308 (2011) 1-7.

[7] N.I. Diamantonis, I.G. Economou, Energy Fuels, 25 (2011) 3334-3343.

[8] R. Paus et al., Mol. Pharmaceutics, 12 (2015) 2823-2833.

[9] F. Ruether, G. Sadowski, J. Pharm. Sci., 98 (2009) 4205-4215.

[10] J.M. Prausnitz *et al.*, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3rd Edition, Prentice Hall, Upper saddle river, New Jersey, 1998.

[11] P.P. Semyannikov et al., Thermochim. Acta, 432 (2005) 91-98.

[12] V.G. Minkina, Russ. Chem. Bull., 42 (1993) 1460-1466.

[13] S. Poston, A. Reisman, J. Electron. Mater., 18 (1989) 79-84.

[14] M. daSilva et al., J. Chem. Thermodyn., 28 (1996) 413-419.

[15] NIST, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2019.

[16] I. Ushiki et al., J. Supercrit. Fluid., 140 (2018) 329-335.

[17] A. GilVillegas et al., Journal of Chemical Physics, 106 (1997) 4168-4186.

[18] A. Martinez et al., Journal of Chemical Physics, 126 (2007).

[19] A. Galindo, F.J. Blas, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 4503-4515.

[20] I. Ushiki, Ph. D. Thesis of Tohoku University, in, Sendai, Japan, 2014.

[21] S. Yoda et al., J. Supercrit. Fluid., 44 (2008) 139-147.

<記号>

a: 無次元 Helmholtz エネルギー, *k*<sub>B</sub>: Boltzmann 定数, m: セグメント数 N: 分子数 ND: データ数 P: 圧力 R: 気体定数 T: 温度 v: 固体モル体積 V: 体積 Z: 圧縮因子 y: モル分率 ε. 分散エネルギー γ:活量係数 φ: フガシティー係数 σ: セグメント径 μ: 化学ポテンシャル prec: 金属前駆体

## 5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件(うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件)		
1.著者名	4.巻	
Ushiki Ikuo、Sato Yoshiyuki、Takishima Shigeki、Inomata Hiroshi	52	
2. 論文標題	5.発行年	
Thermodynamic Modeling of the Solubility of Acetylacetonate-Type Metal Precursors in	2019年	
Supercritical Carbon Dioxide Using the PC-SAFT Equation of State		
3.雑誌名	6.最初と最後の負	
JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN	243 ~ 252	
19 戦im 2000 (デンダルオノシェクト蔵別子)	直記の有無	
10.1252/ JCe J.18We194	月	
オーゴンマクセフ	国際共業	
3 $2277$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$ $1$	国际六百	
	_	
1 英李夕	4 类	
· 有日口 	4.2 146	
	140	
2 論文標題	5	
A manage of the second of the	2019年	
on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide	2010-	
3. 维结名	6 最初と最後の百	
The Journal of Supercritical Fluids	30~37	
	00 0,	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無	
10.1016/i.supflu.2019.01.005	有	
オープンアクセス	国際共著	
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-	
1.著者名	4.巻	
1.著者名   Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi	4.巻 513	
1.著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi	4.巻 513	
1.著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi 2.論文標題	4 . 巻 513 5 . 発行年	
<ol> <li>著者名         Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi     </li> <li>2.論文標題         Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether     </li> </ol>	4 . 巻 513 5 . 発行年 2020年	
<ol> <li>著者名         Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi     </li> <li>2.論文標題         Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide     </li> </ol>	4 . 巻 513 5 . 発行年 2020年	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3.雑誌名</li> </ol>	4 . 巻 513 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> </ol>	4 . 巻 513 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 112556~112556	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3.雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> </ol>	4 . 巻 513 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 112556~112556	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3.雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)</li> <li>10.1010/i fluid 2020.113555</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共業</li> </ul>	
<ul> <li>1.著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>2.論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3.雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス</li> </ul>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo、Tsuji Hiromu、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Sato Yoshiyuki、Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3.雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難</li> </ol>	4 . 巻 513 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 112556~112556 査読の有無 有 国際共著 -	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>1. 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard I</li> </ol>	4 . 巻 513 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 112556~112556 査読の有無 有 国際共著 -	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>1. 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> </ol>	4 . 巻 513 5 . 発行年 2020年 6 . 最初と最後の頁 112556~112556 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 1	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスのはない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>論文標題</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオプジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスcitati, 又はオープンアクセスが困難</li> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>: 論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>: 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>: 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>: 論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセスてはない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>1. 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>2. 論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> <li>3. 雑誌名</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3.雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスなはない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>1.著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>2.論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> <li>3.雑誌名 Sustainable Nanoscale Engineering</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 395~414</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>: 論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>: 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>: 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>: 論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> <li>: 雑誌名 Sustainable Nanoscale Engineering</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 395~414</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>: 論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>: 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オーブンアクセス オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>: 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>: 論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> <li>: 雑誌名 Sustainable Nanoscale Engineering</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 395~414</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>: 論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>: 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスcritical Carbon Dioxide</li> <li>: 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>: 論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> <li>: 雑誌名 Sustainable Nanoscale Engineering</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 395~414</li> <li>査読の有無</li> </ul>	
<ul> <li>1.著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>2.論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセスにはない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>1.著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>2.論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> <li>3.雑誌名 Sustainable Nanoscale Engineering</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/B978-0-12-814681-1.00015-1</li> </ul>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 395~414</li> <li>査読の有無 有</li> </ul>	
<ol> <li>著者名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>. 雜誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセス</li> <li>1. 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>2. 論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Sustainable Nanoscale Engineering</li> <li>掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/B978-0-12-814681-1.00015-1</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 395~414</li> <li>査読の有無 有</li> </ul>	
<ol> <li>著名名 Ushiki Ikuo, Tsuji Hiromu, Takishima Shigeki, Ito Yasuyuki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi</li> <li>論文標題 Measurement and correlation of adsorption equilibria of propylene glycol monomethyl ether acetate on activated carbon in the presence of supercritical carbon dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fluid.2020.112556</li> <li>オープンアクセス オープンアクセスてはない、又はオープンアクセスが困難</li> <li>1. 著者名 Ushiki Ikuo, Matsuyama Kiyoshi, Smith Richard L.</li> <li>2. 論文標題 Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide</li> <li>3. 雑誌名 Sustainable Nanoscale Engineering</li> <li>掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/B978-0-12-814681-1.00015-1</li> <li>オープンアクセス</li> </ol>	<ul> <li>4 . 巻 513</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 112556~112556</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著 -</li> <li>4 . 巻 1</li> <li>5 . 発行年 2020年</li> <li>6 . 最初と最後の頁 395~414</li> <li>査読の有無 有</li> <li>国際共著</li> </ul>	

1.著者名 USHIKI Ikuo	4.巻 <sup>29</sup>
2.論文標題 Thermodynamic Modeling of Solubilities of Metal Precursors in Supercritical Carbon Dioxide for Efficient Preparations of Supported Catalysts	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 The Review of High Pressure Science and Technology	6 . 最初と最後の頁 187~193
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.4131/jshpreview.29.187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 
〔学会発表〕 計13件(うち招待講演 3件/うち国際学会 4件)	
1.発表者名 藤光 遼,宇敷 育男,木原 伸一,滝嶌 繁樹	
2.発表標題 超臨界含浸プロセスの効率的設計へ向けた金属前駆体溶解度の測定及び推算	
3 . 学会等名 化学工学会 第85年会	
4.発表年 2020年	
1.発表者名 弘中 瑞樹,宇敷 育男,木原 伸一,滝嶌 繁樹	
2.発表標題 超臨界CO2中におけるメソポーラスシリカへのVOC吸着平衡の測定及びモデリング	
3 . 学会等名 化学工学会 第85年会	
4 . 発表年 2020年	
1.発表者名 宇敷 育男	
2.発表標題 超臨界CO2の有効利用による新規多孔質材料創製プロセスの開発	
3 . 学会等名 化学工学会 第85年会(招待講演)	
4.発表年 2020年	

#### . 発表者名 1

Ikuo USHIKI, Ryo FUJIMITSU, Shin-ichi KIHARA, Shigeki TAKISHIMA

## 2.発表標題

Prediction of solubilities of acetylacetonate-type metal precursors in supercritical carbon dioxide using the PC-SAFT equation of state

## 3.学会等名

APCChE2019 (国際学会)

## 4.発表年 2019年

1.発表者名

Ikuo USHIKI, Mizuki HIRONAKA, Shin-ichi KIHARA, Shigeki TAKISHIMA

2.発表標題

Preparation of functionalized mesoporous silica using novel continuous treatment method with supercritical fluid

3 . 学会等名

APCChE2019(国際学会)

4.発表年 2019年

1.発表者名 宇敷 育男,藤光 遼,木原 伸一,滝嶌 繁樹

2.発表標題

超臨界CO2中における金属前駆体溶解度の熱力学的モデリング及び推算

3.学会等名 第13回中四国若手CE合宿

4 . 発表年 2019年

1.発表者名

岡 遥奈, 宇敷 育男, 木原 伸一, 滝嶌 繁樹

2.発表標題

超臨界C02法による新規高機能化メソポーラスシリカ創製プロセスの開発

3.学会等名 第13回中四国若手CE合宿

4 . 発表年 2019年

### 1.発表者名 宇敷 育男

# 2.発表標題

超臨界流体を用いた多孔質材料への含浸プロセス

3 . 学会等名

フェニックス協力会事業「広島大学若手研究者による研究シーズ発表会~化学工学分野の産学連携強化に向けて~」(招待講演)

4.発表年 2019年

1.発表者名 宇敷 育男

2.発表標題 超臨界流体を用いたメソポーラス材料の創製プロセス

3 . 学会等名

フェニックス協力会事業「広島大学若手研究者による研究シーズ発表会~化学工学分野の産学連携強化に向けて~」(招待講演)

4 . 発表年 2019年

 1.発表者名 藤光遼,宇敷 育男,木原 伸一,滝嶌 繁樹

2.発表標題

PC-SAFT状態式を用いた超臨界CO2中における金属前駆体溶解度の推算

3.学会等名
 分離技術会年会2019

刀離牧的云牛云2013

4.発表年 2019年

1.発表者名
 弘中 瑞樹, 宇敷 育男, 木原 伸一, 滝嶌 繁樹

2.発表標題

超臨界流体によるメソポーラスシリカのテンプレート剤抽出・表面修飾連続処理プロセスの新規開発

3.学会等名分離技術会年会2019

4 . 発表年

2019年

## 1.発表者名

Ikuo Ushiki, Mio Koike, Yoshiyuki Sato, Shigeki Takishima, and Hiroshi Inomata

## 2.発表標題

Modeling adsorption equilibria of metal precursors on mesoporous silica materials in supercritical carbon dioxide with 3D and 2D-SAFT-VR equations of state

## 3 . 学会等名

14th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Products and Process Design(国際学会)

## 4 . 発表年

## 2019年

## 1.発表者名

Ikuo Ushiki, Mio Koike, Yoshiyuki Sato, Shigeki Takishima, and Hiroshi Inomata

## 2.発表標題

Thermodynamic modeling of adsorption equilibria of metal precursors on mesoporous silica adsorbents in supercritical carbon dioxide with SAFT-VR approach

#### 3 . 学会等名

8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation(国際学会)

## 4.発表年

#### 2018年

## 〔図書〕 計0件

### 〔産業財産権〕

## 〔その他〕

広島大学 研究者総覧 http://seeds.office.hiroshima-u.ac.jp/profile/ja.8a86a47bd9407b1f520e17560c007669.html 広島大学工学研究科化学工学専攻 高圧流体物性研究室 https://home.hiroshima-u.ac.jp/highpres/pubs.html

#### 6.研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者衆号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
(研究者番号)		