## 科学研究費助成事業研究成果報告書



令和 6 年 5 月 1 5 日現在

機関番号: 15401

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2021 ~ 2023

課題番号: 21H01694

研究課題名(和文)超臨界含浸法による金属担持PCP創製へ向けたバルク及びナノ空間物性の基盤構築

研究課題名(英文)Physical properties in the bulk and nano spaces for preparing metal-supported porous coordination polymers using supercritical fluid deposition method

#### 研究代表者

宇敷 育男 (Ushiki, Ikuo)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・准教授

研究者番号:30734850

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,800,000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PCP(多孔性配位高分子)創製プロセスの設計に向けて,溶質の超臨界CO2への溶解度(バルク空間物性)及びPCPのナノ細孔内への溶質吸着平衡(ナノ空間物性)両者に関する定量的把握について検討した.摂動論型状態式であるPC-SAFT式及び熱力学的吸着等温式であるDubinin-Astakhov式を用いて,超臨界CO2中における溶質溶解度・吸着平衡の測定・モデリングをモデル担体及びモデル溶質に対して実施した結果,超臨界含浸法による金属担持PCP創製プロセスの設計に向けた定量的基盤を獲得することができた.

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よる価格高騰を背景に、多くの反応において役立つレアメタルやレアアース を効果的に利用することが我が国の生存戦略として不可欠となっています。そのため、多孔質材料に触媒金属を 埋め込む技術の重要性が増しています。本研究課題では、地球上に豊富に存在する二酸化炭素(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)にした流体を利用して、高性能な金属含浸多孔質 材料を作製する方法(超臨界流体含浸法)について、そのプロセスの効率的な設計を目指して研究を行い、研究 成果を得ました。

研究成果の概要(英文): In this study, we investigated the quantitative understanding of both solubility of solutes in supercritical CO2 (bulk space properties) and adsorption equilibrium of solutes in nanopores of PCP (nanospace properties) for the design of a process to prepare metal-supported PCP (porous coordination polymer) by supercritical impregnation method. The solubility and adsorption equilibria of solutes in supercritical CO2 were measured and modeled for model supports and solutes using the PC-SAFT perturbation theory equation of state and the Dubinin-Astakhov thermodynamic adsorption isotherm for model solutes. The results provide a quantitative basis for the design of a process for the creation of metal-supported PCP by the supercritical impregnation method.

研究分野: 化学工学, 超臨界流体工学, 基礎物性, 化学工学熱力学

キーワード: 超臨界CO2 PC-SAFT Dubinin-Astakhov式 ナノ空間物性 吸着 多孔性配位高分子 バルク空間物性 PCP

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、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

当研究グループではこれまで、超臨界状態(臨界温度 31°C, 臨界圧力 7.4 MPa 以上の温度・圧力状態)の二酸化炭素( $CO_2$ )に溶質を溶解させ、これを極めて高い比表面積かつ均一なナノ細孔を有する多孔性配位高分子(PCP)に含浸させることにより、高性能の金属担持触媒を創製する方法論(超臨界含浸法)を提案してきた。本プロセスの設計へ向けては溶質の超臨界  $CO_2$  への溶解度(バルク空間物性)及び PCP のナノ細孔内への溶質の吸着平衡(ナノ空間物性)両者に関する定量的理解が必須である。

## 2. 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 PCP 創製プロセスの設計へ向けた、超臨界 CO<sub>2</sub> 中におけるバルク及びナノ空間物性に関する定量的基盤の構築を目的とした.

### 3. 研究の方法

(超臨界 CO2 中の溶質溶解度(バルク空間物性)の熱力学的モデリング)

超臨界  $CO_2$  中における溶質溶解度については、その状態式によるモデリングが必須である。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)[1]に着目し、超臨界  $CO_2$  中における溶質溶解度のモデリング及び推算を検討した。この際の対象は、超臨界含浸プロセスにおけるモデル溶質であるフェロセンおよびサルサレートとした。

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

$$a^{\text{res}} = a^{\text{hard chain}} + a^{\text{dispersion}}$$
 (1)

 $CO_2$  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  $u_i$  (分散エネルギー)は Diamantonis and Economou [2]の値を用いた. 一方, フェロセンおよびサルサレートに関する PC-SAFT パラメーターは報告されておらず, また純物質の飽和物性からの決定も極めて困難であった. そこで本研究では当研究グループによる既往の研究事例[3-5]に基づき, 異なる性質を持つ一般的な各種の有機溶媒に対する対象溶質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,  $m_i$ ,  $\sigma_i$ ,  $u_i$  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)[6])を行った.

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

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

$$\mu_i^{\text{res}} = kT \left( \frac{\partial \left( Na^{\text{res}} \right)}{\partial N_i} \right)_{TVN} \tag{4}$$

$$\ln \varphi_i = \frac{\mu_i^{\text{res}}}{kT} - \ln Z \tag{5}$$

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_{i,0}(y_i \to 1)} \tag{6}$$

更に相関で決定した純成分パラメーターを Eq. (7)[6]に適用することで超臨界  $CO_2$  中の溶質溶解度を推算した.

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

$$u_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right) \sqrt{u_i u_j} \tag{8}$$

なお計算において Eqs. (3), (7)中の溶質の融解エンタルピー $\Delta H^r$ , 融解温度  $T_m$ , 昇華圧  $P^{\text{sub}}$  及び固体 モル密度  $v^{\text{solid}}$  は文献値[7-11]を用い, Eq. (8)の Lorentz–Berthelot 結合則における溶媒-溶質間の相 互作用パラメーター $k_{ii}$  は 0 とした.

## (超臨界 CO: 中の溶質吸着平衡(ナノ空間物性)の測定とモデリング)

固定層吸着法に基づく装置[12, 13]により、 $CO_2$  とモデル溶質である揮発性有機化合物 (VOC) の混合流体を、PCP である MOF-177 または ZIF-8 が充填された吸着カラムに流通させ、出口 VOC 濃度を FID シグナルとして経時的に記録することで得られた破過曲線から吸着平衡を測定した. 実験条件は 温度 313~353 K, 圧力 10.0~20.0 MPa, VOC モル分率  $1.8\times10^{-3}\sim15.4\times10^{-3}$ ,  $CO_2$  流量 700 cm<sup>3</sup> (SATP)/min とし、吸着質である VOC には、アセトン、ヘキサン、トルエンを用いた. Table 1 に本研究で用いた PCP の物性値を示す.

 Adsorbent
 Specific surface area [m²/g]
 Pore volume [cm³/kg]

 MOF-177
 3779
 1520

 ZIF-8
 2006
 670

Table 1. 対象とした PCP の物性値

吸着平衡の熱力学的モデリングにおいて、吸着ポテンシャル理論に基づくモデルである DA 式(Eqs. (9)-(10))を用いた. 吸着質のバルク相から吸着相への駆動力を表現する Eq. (9)中のフガシティーの計算には Peng-Robinson 式を用い、この際の  $CO_2$ -溶質間の異種分子間相互作用パラメーター $k_{ij}$  は対応する気液平衡データ[14-16]から決定した. 吸着平衡の相関は、Eq. (1)中のパラメーター $W_{0,\text{Voc}}$  (吸着剤の溶質飽和吸着容量)、 $E_{\text{Voc}}$  (吸着剤-溶質間の相互作用パラメーター)をフィッティングパラメーターとし、実験値との平均相対偏差 ARD が最小となるように行った.

$$q_{\text{VOC}} = \frac{\rho_{\text{VOC}}^{\text{ads}} W_{0,\text{VOC}}}{M_{\text{VOC}}} \exp \left\{ -\left(\frac{\varepsilon_{\text{VOC}}}{E_{\text{VOC}}}\right)^n \right\}$$
(9)

$$\varepsilon_{\text{VOC}} = RT \ln \left[ \frac{f_{\text{VOC}}^{\text{s}}(T)}{f_{\text{VOC}}(T, P, y_{\text{VOC}})} \right]$$
 (10)

## 4. 研究成果

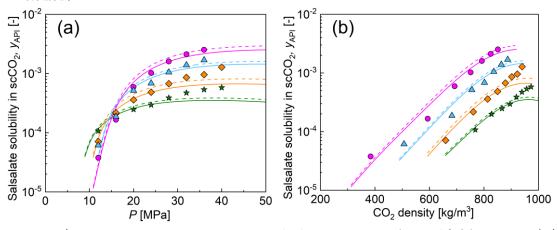


Fig. 1. 温度 338 K ( $\bullet$ ), 328 K( $\blacktriangle$ ), 318 K( $\blacklozenge$ ), および 308 K ( $\star$ )における(a)圧力または(b)CO<sub>2</sub>密度に対する超臨界 CO<sub>2</sub>中におけるサルサレート溶解度[17]の計算結果. 破線:PC-SAFT による推算結果( $k_{ij}$  = 0), 実線:PC-SAFT による相関結果( $k_{ij}$ :フィッティングパラメーター)

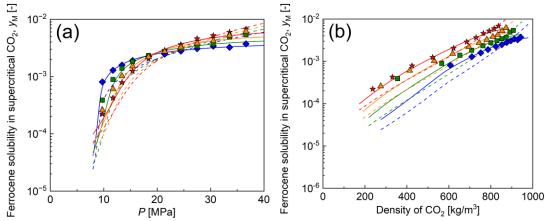


Fig. 2. 温度 343 K ( $\star$ ), 333 K ( $\bullet$ ), 323 K ( $\bullet$ ), 313 K ( $\bullet$ )における(a)圧力または(b)CO<sub>2</sub>密度に対する超臨界 CO<sub>2</sub> 中におけるフェロセン溶解度[18]の計算結果. 破線:PC-SAFT による推算結果( $k_{ij}$  = 0), 実線:PC-SAFT による相関結果( $k_{ij}$ :フィッティングパラメーター)

Fig. 1 および Fig. 2 に、PC-SAFT 式による超臨界  $CO_2$  へのサルサレート及びフェロセンの溶解度推算結果を示す。本結果より、PC-SAFT を用いて溶質溶解度の傾向を異種分子間相互作用パラメーター $k_{ij}$ =0 としても表現可能であった。

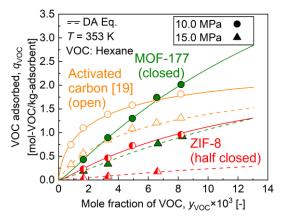


Fig. 3. 温度 353K の超臨界  $CO_2$  中における ZIF-8, MOF-177 および活性炭[19]へのヘキサン吸着平衡の圧力依存性.

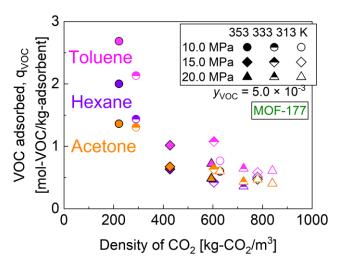


Fig. 4. 超臨界  $CO_2$  中における MOF-177 へのトルエン, ヘキサン, およびアセトンの平衡吸着量の  $CO_2$  密度依存性(温度 313~353 K, 圧力 10.0~20.0 MPa, 溶質モル分率  $5.0 \times 10^{-3}$ ).

Fig. 3 に, 温度 353K の超臨界  $CO_2$  中における ZIF-8 および MOF-177 へのヘキサンの吸着平衡の 圧力依存性および Dubinin-Astakhov (DA) 式によるモデリング結果を示す。また Fig. 4 に超臨界  $CO_2$ 

中におけるMOF-177 へのトルエン, ヘキサン, およびアセトンの平衡吸着量の  $CO_2$ 密度依存性を示す. Figs. 3, 4 より溶質吸着量は圧力増加・温度減少に伴い減少し,活性炭[19]を吸着剤とした場合と同様の傾向であった。これは圧力増加・温度減少に伴い  $CO_2$ 密度が増加した結果,バルク相  $CO_2$ への溶質の溶解性及び吸着相において溶質と競争吸着する  $CO_2$ 量が増加したためと考える。また Fig. 3 より, ヘキサンの吸着量は MOF-177>ZIF-8 の順になった。これは,吸着量に大きな影響を及ぼすと考えられる比表面積及び細孔容積の値(Table 1)に関して, MOF-177 の方が ZIF-8 に比べ 2 倍程度大きいことに起因する結果と考察する。また Fig. 3 の実線に示すように Dubinin-Astakhov (DA) 式は吸着平衡を良好に相関可能であった。

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 式及び熱力学的吸着等温式である Dubinin-Astakhov 式を用いて、超臨界 CO<sub>2</sub> 中における溶質の溶解度(バルク空間物性)及び吸着平衡 (ナノ空間物性)の定量的把握およびモデリングを実施し、超臨界含浸法による金属担持 PCP 創製プロセスの設計に向けた定量的知見を獲得することができた.

## <引用文献>

- [1] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res., 40 (2001) 1244-1260.
- [2] N.I. Diamantonis, I.G. Economou, *Energy Fuels*, 25 (2011) 3334-3343.
- [3] I. Ushiki et al., J. Supercrit. Fluid., 164 (2020) 104909.
- [4] I. Ushiki et al., J. Chem. Eng. Jpn., 52 (2019) 243-252.
- [5] I. Ushiki, Rev. High Press. Sci. Technol., 29 (2019) 187-193.
- [6] J.M. Prausnitz *et al.*, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3rd Edition, Prentice Hall, Upper saddle river, New Jersey, 1998.
- [7] J.J. Moura Ramos et al., J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 7955-7962.
- [8] M. Habgood et al., Cryst. Growth Des., 13 (2013) 1771-1779.
- [9] B. Greener et al., Angewandte Chemie International Edition, 39 (2000) 3601-3604.
- [10] C.M. Lousada et al., The Journal of Physical Chemistry A, 112 (2008) 2977-2987.
- [11] M.J.S. Monte et al., J. Chem. Eng. Data, 51 (2006) 757-766.
- [12] I. Ushiki et al., Fluid Phase Equilib., 513 (2020) 112556.
- [13] I. Ushiki et al., J. Supercrit. Fluid., 166 (2020) 105018.
- [14] Y. Sato et al., Fluid Phase Equilib., 296 (2010) 25-29.
- [15] H.J. Ng, D.B. Robinson, J. Chem. Eng. Data, 23 (1978) 325-327.
- [16] Y.H. Li et al., J. Chem. Eng. Data, 26 (1981) 53-55.
- [17] S. Zabihi et al., J. Chem. Thermodyn., 152 (2021) 106271.
- [18] C.M. Cowey et al., J. Chem. Eng. Data, 40 (1995) 1217-1221.
- [19] I. Ushiki et al., J. Supercrit. Fluid., 146 (2019) 30-37.

### <記号>

a: 無次元 Helmholtz エネルギー

Evoc: 相互作用エネルギー

fvoc: フガシティー  $k_B$ : Boltzmann 定数

m: セグメント数

n: 定数

N: 分子数

ND: データ数

Mvoc: モル質量

P: 圧力

qvoc: 吸着量

R: 気体定数

T: 温度

u: 分散エネルギー

v: 固体モル体積

V: 体積

Wo,voc: 飽和吸着容量

W: 吸着量

Z: 圧縮因子

y: モル分率

yvoc: バルク相モル分率 &voc: 吸着ポテンシャル,

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

# 5 . 主な発表論文等

「雑誌論文〕 計10件(うち杏誌付論文 10件)うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件)

[雑誌論文] 計10件(うち査読付論文 10件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 3件)	
1.著者名 Azim Mahmoud Magdy、Ushiki Ikuo、Miyajima Azusa、Takishima Shigeki	4.巻 186
2.論文標題 Modeling the solubility of non-steroidal anti-inflammatory drugs (ibuprofen and ketoprofen) in supercritical CO2 using PC-SAFT	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6.最初と最後の頁 105626~105626
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2022.105626	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 該当する
1.著者名 Azim Mahmoud Magdy、Ushiki Ikuo、Miyajima Azusa、Takishima Shigeki	4.巻 189
2.論文標題 Estimating the solubility of salsalate in supercritical CO2 via PC-SAFT modeling using its experimental solubility data in organic solvents	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6.最初と最後の頁 105725~105725
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2022.105725	   査読の有無   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	該当する
1.著者名 Ushiki Ikuo、Ueno Yuji、Takishima Shigeki、Ito Yasuyuki、Inomata Hiroshi	4.巻   189 
2.論文標題 Adsorption equilibria of ester VOCs (ethyl and butyl acetates) on activated carbon in supercritical CO2: Measurement and modeling by the Dubinin-Astakhov equation	5.発行年 2022年
3.雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6.最初と最後の頁 105719~105719
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2022.105719	   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
1.著者名 Ushiki Ikuo、Miyajima Azusa、Fujimitsu Ryo、Takishima Shigeki	<b>4</b> .巻 196
2.論文標題 Modeling cobalt (III) acetylacetonate and iron (III) acetylacetonate solubilities in supercritical CO2 with PC-SAFT based on experimentally-determined solid?liquid equilibria in organic solvents	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6 . 最初と最後の頁 105882~105882
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2023.105882	 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

1. 著者名	. 111
11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	4 . 巻
Ushiki Ikuo, Fujimitsu Ryo, Takishima Shigeki	56
2 . 論文標題	5 . 発行年
Modeling the Solubility of Ferrocene in Supercritical CO2 via PC-SAFT Using Solubilities Data	2023年
Measured in Organic Solvents	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Journal of Chemical Engineering of Japan	2236655~2236655
   	査読の有無
10.1080/00219592.2023.2236655	有
10.1000/002.0002.2020.2200000	Ŀ
ナープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
3 JULY COLOR (SIECON)	
. 著者名	4 . 巻
Tahara Yuto、Azim Mahmoud Magdy、Takishima Shigeki、Ushiki Ikuo	203
	5 . 発行年
Measurement and modeling of adsorption equilibria of ketone VOCs on activated carbon in	2023年
measurement and modeling of adsorption equilibria of ketone vocs on activated carbon in supercritical CO2	2023 <del>年</del>
	6 早知と早後の百
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
The Journal of Supercritical Fluids	106079 ~ 106079
  最載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	本語の右無
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	査読の有無
10.1016/j.supflu.2023.106079	有
r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	該当する
. 著者名	4 . 巻
Matsumoto Eisuke、Azim Mahmoud Magdy、Takishima Shigeki、Ushiki Ikuo	56
-	
.論文標題	5.発行年
	5 . 発行年 2023年
. 論文標題 Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions	5 . 発行年 2023年
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions	2023年
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3.雑誌名	2023年 6 . 最初と最後の頁
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions	2023年
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions .雑誌名	2023年 6 . 最初と最後の頁
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3.雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	2023年 6 . 最初と最後の頁
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions . 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	2023年 6.最初と最後の頁 2256366-2256366 査読の有無
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3.雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	2023年 6 . 最初と最後の頁 2256366~2256366
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3.雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan    最載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3.雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有 国際共著
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3.雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  弱載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3.雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  副載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有 国際共著 該当する
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions  . 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan    載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  プンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  . 著者名	2023年 6.最初と最後の頁 2256366-2256366 査読の有無 有 国際共著 該当する
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions . 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  ープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有 国際共著 該当する
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 398
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  郵献論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Hiraga Yuya、Ushiki. Ikuo	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 398
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 398
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 398
3.雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366 査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 398 5.発行年
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  引動論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Hiraga Yuya、Ushiki. Ikuo  2. 論文標題 Prediction of ionic liquid solubilities in supercritical CO2+co-solvent systems using Peng?Robinson equation of state with accurate critical temperature	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366  査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 398 5.発行年 2024年
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  動動論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  エープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  . 著者名 Hiraga Yuya、Ushiki. Ikuo  2. 論文標題 Prediction of ionic liquid solubilities in supercritical CO2+co-solvent systems using Peng?Robinson equation of state with accurate critical temperature 3. 雑誌名	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366  査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 398 5.発行年 2024年 6.最初と最後の頁
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions  3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan    記載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366    オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)    . 著者名	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366  査読の有無 有 国際共著 該当する  4.巻 398  5.発行年 2024年  6.最初と最後の頁 124324~124324
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions 3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  オープンアクセス  オープンアクセスとしている(また、その予定である)  I. 著者名 Hiraga Yuya、Ushiki. Ikuo  2. 論文標題 Prediction of ionic liquid solubilities in supercritical CO2+co-solvent systems using Peng?Robinson equation of state with accurate critical temperature 3. 雑誌名	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366  査読の有無 有 国際共著 該当する 4.巻 398 5.発行年 2024年 6.最初と最後の頁
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions  3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan    記載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366    オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)    . 著者名	2023年 6.最初と最後の頁 2256366-2256366  査読の有無 有 国際共著 該当する  4.巻 398  5.発行年 2024年  6.最初と最後の頁 124324~124324
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions  3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Hiraga Yuya、Ushiki、Ikuo  2. 論文標題 Prediction of ionic liquid solubilities in supercritical CO2+co-solvent systems using Peng?Robinson equation of state with accurate critical temperature  3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366  査読の有無 有 国際共著 該当する  4.巻 398  5.発行年 2024年 6.最初と最後の頁 124324~124324  査読の有無
Adsorption Equilibria of Propyl Acetate on Activated Carbon Under Supercritical CO2 Conditions  3. 雑誌名 Journal of Chemical Engineering of Japan  引載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00219592.2023.2256366  オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)  1. 著者名 Hiraga Yuya、Ushiki、Ikuo  2. 論文標題 Prediction of ionic liquid solubilities in supercritical CO2+co-solvent systems using Peng?Robinson equation of state with accurate critical temperature  3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	2023年 6.最初と最後の頁 2256366~2256366  査読の有無 有 国際共著 該当する  4.巻 398  5.発行年 2024年 6.最初と最後の頁 124324~124324  査読の有無

1 . 著者名 Ushiki Ikuo、Kawashima Hirotaka、Kihara Shin-ichi、Takishima Shigeki	4.巻 181
2.論文標題 Solubility and diffusivity of supercritical CO2 for polycaprolactone in its molten state: Measurement and modeling using PC-SAFT and free volume theory	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6.最初と最後の頁 105499~105499
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2021.105499	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

│ 1.著者名	4 . 巻
Ushiki Ikuo, Ota Saki, Kihara Shin-ichi, Takishima Shigeki	194
osimi mas, eta sam, masa sim jen, mane engen	
2 . 論文標題	5.発行年
CO2 solubility and diffusivity in poly(vinyl acetate) studied using the PC-SAFT and free volume	2023年
theory	
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
The Journal of Supercritical Fluids	105836 ~ 105836
The Gournal of Superior Front	100000 100000
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/j.supflu.2022.105836	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	-

# [学会発表] 計11件(うち招待講演 5件/うち国際学会 2件)

1 . 発表者名

Mahmoud Magdy Azim, Ikuo Ushiki, Azusa Miyajima, Shigeki Takishima

2 . 発表標題

A novel approach to estimate the solubilities of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in supercritical carbon dioxide by PC-SAFT equation of state,

3 . 学会等名

APCChE2022(国際学会)

4.発表年

2022年

1.発表者名

松本 栄祐, 宇敷 育男, 木原 伸一, 滝嶌 繁樹,

2 . 発表標題

超臨界CO2雰囲気下におけるエステル系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53会秋季大会

4 . 発表年

2022年

1.発表者名 宇敷 育男
2 . 発表標題 高機能性吸着剤再生プロセスに向けた超臨界CO2雰囲気下におけるVOC吸脱着挙動の測定及び推算
3 . 学会等名 広島大学大学院 先進理工系科学研究科設立 3 周年記念行事(招待講演)
4 . 発表年 2022年
1.発表者名 Ikuo Ushiki
2 . 発表標題 Physical properties of metal precursors in the bulk and nano spaces for design of supercritical fluid deposition processes
3 . 学会等名 Korea-Taiwan-Japan Joint Symposium on Chemical Engineering 2021(招待講演)(国際学会)
4 . 発表年 2021年
1.発表者名 上野 祐治,宇敷 育男,木原 伸一,滝嶌 繁樹,伊藤 康孝, 猪股 宏,
2 . 発表標題 高機能性活性炭再生プロセスに向けた超臨界CO2中におけるエステル系VOC吸着平衡の測定及びモデリング
3 . 学会等名 第52回化学工学会秋季大会2021
4 . 発表年 2021年
1.発表者名 宇敷 育男
2 . 発表標題 超臨界流体含浸プロセスの設計へ向けたバルク及びナノ空間物性の定量的把握とモデリング
3.学会等名 化学工学会東北支部 第29回若手の会セミナー講演(招待講演)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 Ikuo Ushiki, Ryo Fujimitsu, Azusa Miyajima, Shigeki Takishima
2. 発表標題 Predicting the solubilities of acetylacetonate-type metal precursors in supercritical CO2: Thermodynamic modeling using PC-SAFT
3 . 学会等名 9h International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation
4 . 発表年 2021年
1 . 発表者名 宇敷 育男
2 . 発表標題 機能性ポリマーに対する超臨界CO2の溶解度・拡散係数の測定及びモデリング
3.学会等名 第25回新技術交流会(招待講演)
4 . 発表年 2023年
1.発表者名 宇敷 育男
2.発表標題 機能性ポリマーに対する超臨界CO2溶解度の測定およびPC-SAFT状態式によるモデリング
3 . 学会等名 化学工学会第54回秋季大会(招待講演)
4 . 発表年 2023年
1.発表者名 山本海利,宇敷育男
2 . 発表標題 超臨界流体法によるメソポーラスシリカへの薬剤含浸プロセスの検討
3 . 学会等名 化学工学会第54回秋季大会
4 . 発表年 2023年

2 . 発表標題         超臨界C02雰囲気下におけるケトン系V0C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54回秋季大会         4 . 発表年 2023年         [図書] 計0件         〔産業財産権〕         〔その他〕         広島大学研究者総覧 https://seeds.office.hiroshima-u.ac.jp/profile/ja.8a86a47bd9407b1f520e17560c007669.html
化学工学会第54回秋季大会         4 . 発表年 2023年         [図書] 計0件         [産業財産権]         【その他]         広島大学研究者総覧
2023年  【図書】 計0件  【産業財産権】  【その他】  広島大学研究者総覧
〔産業財産権〕 〔その他〕 広島大学研究者総覧
〔その他〕  広島大学研究者総覧
広島大学研究者総覧
6 . 研究組織
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) (研究者番号)
松山 清 福岡工業大学・工学部・教授
研究
究 分 (Matsuyama Kiyoshi) 担
者   Land Control of the Control of
(40299540) (37112)
7.科研費を使用して開催した国際研究集会
〔国際研究集会〕 計0件
8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況
共同研究相手国                      相手方研究機関