

CO₂吸収剤含浸ナノポーラス材料の革新的創製とDACへの展開

研究代表者 広島大学大学院先進理工系科学研究科 准教授 宇敷 育男

1. 緒言

本研究は、大気中にごく低い濃度で存在する二酸化炭素を、空気から直接取り出す「大気直接回収（Direct Air Capture）」の実用化を念頭に、材料性能とプロセス実装性の両方を同時に満たし得る新しい吸収・吸着材料の設計指針を確立することを目的として立ち上げた。大気直接回収では、対象となる二酸化炭素の分圧が極めて小さいため、材料に対しては「低分圧でも応答する（＝薄い二酸化炭素でも取り込める）」能力が第一に求められる。一方で、プロセス側の観点では、巨大な空気量を連続的に処理する必要があるため、(i) 圧力損失を抑えられる形状・粒径・充填性、(ii) 取り扱い時に流動性・ハンドリング性が確保できること、(iii) 吸収・吸着後に再生（放出）させる操作が過度に難しくならないこと、など、材料の“性能以外の条件”が実用化の成否を左右する。したがって、単に「よく吸う」材料を見いだすだけでは不十分であり、材料の形態設計とプロセス条件設計を最初から一体として考える必要がある、という問題意識が本研究の出発点である。

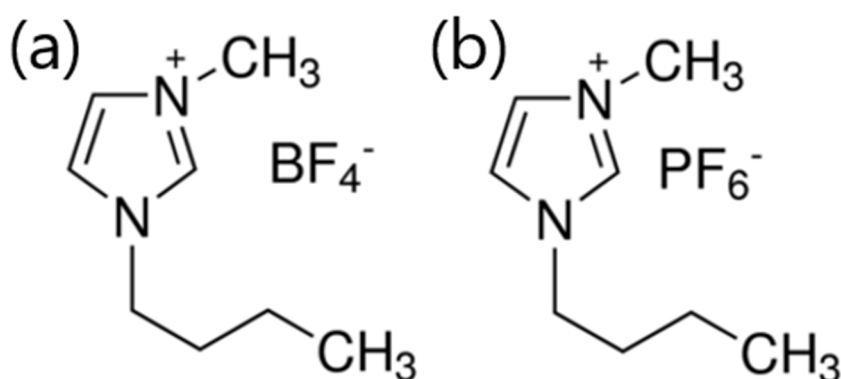


図1 本研究で対象とするイミダゾリウム系イオン液体の構造式：

(a) [Bmim][BF₄]*, (b) [Bmim][PF₆]**

* 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

** 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

この背景のもとで、本研究が着目した候補材料の一つがイミダゾリウム系のイオン液体（図1）である。イオン液体は、二酸化炭素に対して物理吸収（溶解）能力を示すことが広く知られており、分子設計（カチオン・アニオンの組合せ）により性質を調整できる点でも魅力がある[1]。しかし同時に、イオン液体は一般に粘性が高く、薄膜化や攪拌・循環に伴う動力が増大しやすい、あるいはガスと液の接触界面を確保しにくいといった取り扱い上の弱点を抱える[2]。また、使用量が多くなるほど材料コストの影響が顕在化しや

すく、大規模処理を前提とする大気直接回収にそのまま導入することは容易ではない。このように「二酸化炭素をよく取り込む」という長所があっても、「実装すると扱いにくい」「コストが効く」という理由から、当初期待されたほど適用が進んでいない状況が整理されていた[3]。

そこで本研究では、イオン液体を“液体のまま大量に使う”発想から離れ、高比表面積で均一な細孔をもつナノポーラス担体の細孔内へイオン液体を導入し、薄い膜状に分散させた状態で機能させるという材料設計を採用した。狙いは二つある。第一に、イオン液体を細孔表面に薄く広げることで、二酸化炭素との接触界面（実質的な吸収・吸着サイト周辺）を増やし、少量のイオン液体でも取り込みを最大化する可能性を得ること、第二に、担体粒子という固体形態に変換することで、充填層や吸着塔への実装、圧力損失の設計、ハンドリングなど、装置側が要求する実用条件に合わせやすくすることである。言い換えると、「高吸収能を示すが扱いづらい液体」を、「扱いやすい粒子状固体の内部で高効率に働かせる」ことによって、材料性能と実装性のギャップを埋めることを目指した。

担体としては、メソポーラスシリカやゼオライト等の既存多孔体に比べ、非常に高い比表面積を得られる金属有機構造体を中心に検討対象を設定した。申請時点では MIL-101、ZIF-8、MOF-177 など複数候補を挙げていたが、本報告で扱う主対象は、亜鉛四量体酸化物クラスター (Zn_4O) と benzene tribenzoate 骨格（ベンゼン-トリベンゾエート型配位子）から構成され、特に高い比表面積を示し得る MOF-177[4] とした。MOF-177 は幾何学的（比表面積・細孔容積）に見てイオン液体を多く保持できる可能性があるため、まずは「どのような条件で、どの程度導入できるのか」を定量的に理解し、プロセス構築の土台をつくることを研究の中心目標に据えた。

さらに、イオン液体を細孔内へ導入する方法として、本研究は超臨界二酸化炭素を用いる超臨界流体プロセス[5-7]に焦点を当てた。超臨界二酸化炭素は、液体に比べて界面張力が小さく、かつ拡散性が高いという特徴を持つため、液相含浸で課題となりやすい「外表面への偏析」「乾燥過程での凝集・局在化」を抑えながら、細孔内部へ物質を運ぶ手段になり得る[8-12]。申請段階では、同様の超臨界流体プロセスを用いて多孔質材料の細孔へ触媒金属を担持した先行事例[13-19]を根拠として、従来の液相法では外表面に凝集しやすい系でも、超臨界流体プロセスにより細孔内へ高分散に担持でき、結果として触媒活性が改善したという知見を提示していた。本研究でも同様に、超臨界二酸化炭素と助溶媒を用いた多成分流体を介してイオン液体を溶解・輸送し、MOF-177 の細孔内へ含浸・担持させる操作が成立するかを検証し、あわせて含浸量を左右する温度・圧力条件を把握することを主要目的とした。

2. 実験方法

本研究における主対象は MOF-177 であり、超臨界二酸化炭素プロセスによるイオン液体導入量を温度・圧力の関数として整理し、含浸量を支配する因子を抽出することを目指した。

MOF-177 の平均細孔径は約 1.3 ナノメートルであり、微細な細孔ネットワークを通じて大きな比表面積を実現するタイプの担体である。細孔が均一で比表面積が大きいほど、イオン液体を薄く広げて“膜状”に配置できる面積が増える可能性があるため、MOF-177 を中心に据える判断は、材料設計上の狙いと整合している。

一方で、プロセス検討では「最適条件をいきなり主対象で探す」と、担体固有の要因（吸着挙動、細孔入口の制限、拡散抵抗など）と、溶媒側の要因（溶解度、密度、助溶媒効果など）が混ざり、結果の解釈が難しくなりやすい。そこで本研究では、比較・基準系として ZIF-8 も併用した。ZIF-8 は熱安定性が高く、試料として扱いやすい上に、含浸操作に伴う細孔構造変化（比表面積や細孔容積の低下）を比較的明瞭に捉えやすいことから、助溶媒条件の最適化や「含浸が起きているかどうか」を検証するモデル担体として適している。用いたイオン液体は、検討例が多いイミダゾリウム系として 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルオロホウ酸塩（表記例：[Bmim][BF₄]、モル質量 226.23 グラム毎モル）を選定した。申請段階では 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ヘキサフルオロリン酸塩（表記例：[Bmim][PF₆]）などアニオンの違いに基づく比較も計画しており、本助成期間で得られたプロセス面の知見を踏まえて、今後の展開として位置づける。

担体の基礎物性は、窒素吸着に基づく評価として、ZIF-8 が比表面積 2006 平方メートル毎グラム、細孔容積 0.67 立方センチメートル毎グラム、MOF-177 が比表面積 3779 平方メートル毎グラム、細孔容積 1.52 立方センチメートル毎グラムである。これらの数値から、MOF-177 は ZIF-8 よりも比表面積・細孔容積が大きく、形状・幾何学的観点ではイオン液体をより多く保持できる“見込み”を持つ担体として位置づけられる。もっとも、本研究で後述するように、実測の導入量は単純な幾何学指標だけでは説明できない結果が得られており、ここが本研究の重要な示唆につながっている。

含浸実験では、超臨界含浸装置を用い、担体（MOF-177 または ZIF-8）、イオン液体、助溶媒（メタノール）を所定量封入したバスケットを高圧セルへ導入した。続いて二酸化炭素をセル内へ供給し、設定した温度・圧力に到達させた後、攪拌を行いながら一定時間保持した。所定時間経過後、減圧操作を経て試料を回収し、イオン液体含浸担体（イオン液体含浸 MOF-177、イオン液体含浸 ZIF-8）を得た。

操作条件としては、温度を摂氏 40～60 度、圧力を 14～22 メガパスカルの範囲で設定した。含浸時間は予備検討の結果を踏まえ、原則として 24 時間とした。24 時間という時間設定は、超臨界二酸化炭素相から担体細孔内への輸送が、単純な瞬間的現象ではなく、溶解・吸着・拡散が重なった準平衡過程になり得ることを踏まえ、条件比較に耐える再現性確保を狙ったものである。

得られた試料について、イオン液体導入量は熱重量分析により定量した。熱重量分析では温度上昇に伴う質量減少から担持成分の割合を推定できるため、担体（骨格）と導入成分（イオン液体、場合によっては残留助溶媒）の分離評価に有効である。さらに、導入前後で担体の細孔構造がどのように変化したかを確認するため、窒素吸着によって比表面積・細孔

容積の変化を測定し、細孔が実際に充填・占有されたかどうかを間接的に評価した。これら二つ（熱重量分析と窒素吸着）を基本セットとし、プロセス条件と導入量、ならびに導入に伴う細孔構造変化の関係を整理した。

3. 実験結果と考察

超臨界二酸化炭素は、種々の有機物に対して溶媒として振る舞う一方で、イオン液体の溶解度は極めて小さい。そのため、超臨界二酸化炭素だけを用いてイオン液体を担体へ運び込むことは難しく、助溶媒を併用してイオン液体の溶解・輸送を補助することが不可欠となる。本研究では助溶媒としてメタノールを選択し、まず ZIF-8 を用いて助溶媒量の最適域を探索した上で、その結果を MOF-177 の条件設計へ接続する流れを採った。

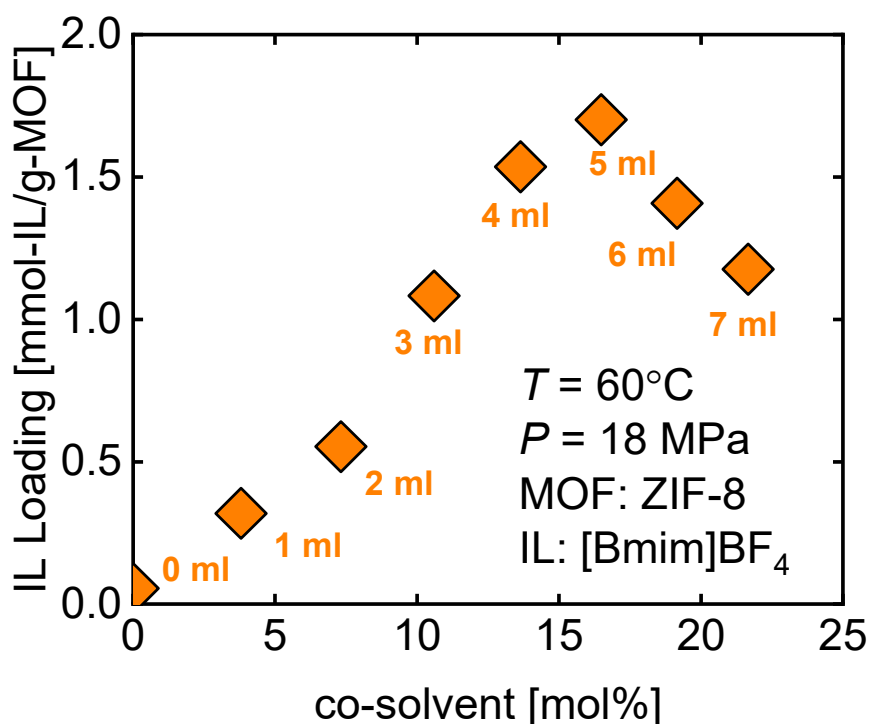


図2 助溶媒量がイオン液体含浸量に与える影響

ZIF-8 を用いた助溶媒最適化の実験は、摂氏 60 度・18 メガパスカルの条件で実施し、メタノール量（結果として超臨界流体相中の助溶媒モル分率）を段階的に変化させた。図2は、このときの助溶媒濃度とイオン液体導入量（担体 1 グラム当たりのイオン液体量：ミリモル毎グラム）の関係を示している。図2から読み取れる主要な特徴は次の通りである。

- 助溶媒を加えない条件（図中 0 ミリリットル付近）では、イオン液体導入量はほぼゼロに近い。
- メタノール量を増やすにつれて導入量は増加し、例えば 3～4 ミリリットル程度では 1 ミリモル毎グラムを超える水準に達する。

- さらに 5 ミリリットル付近で導入量が最大となり、図から概算すると 1.7 ミリモル毎グラム程度がピークである。
- ただし、6～7 ミリリットルと助溶媒量を増やし続けると、導入量はむしろ低下し、7 ミリリットル付近では 1.2 ミリモル毎グラム程度まで下がる傾向が見られる。

このように、助溶媒濃度を上げれば上げるほど導入が増えるわけではなく、明確な最適域（ピーク）が存在することが分かる。増加側の解釈としては、助溶媒の添加により超臨界流体相（超臨界二酸化炭素＋メタノール）中でのイオン液体溶解度が高まり、担体へ供給されるイオン液体量が増える、という「供給側の促進効果」が支配的である可能性が高い。一方で、ピーク以降の減少側については、担体細孔内へのメタノール吸着が増えることで細孔空間が部分的に占有され、イオン液体が入り込む余地が減る、あるいはメタノールとイオン液体が担体表面で競合する、といった「受け入れ側の抑制効果」が顕在化した可能性が示唆される。つまり、助溶媒は「溶かして運ぶ」役割で不可欠である一方、担体に吸着してしまうと「入れる場所を塞ぐ」役割にもなり得るため、両者の綱引きとして最適域が現れると解釈できる。

この結果を踏まえ、以降の温度・圧力依存性の評価（特に MOF-177 を主対象とする検討）では、導入量が最大となった条件として、メタノール 5 ミリリットルを標準条件に設定した。以後の議論においては、温度・圧力の影響を比較する際に助溶媒条件を固定し、要因分離ができるように実験設計を行っている。

助溶媒条件をメタノール 5 ミリリットルに固定した上で、本助成期間の中心成果として、MOF-177 に対するイオン液体導入量の温度依存性および圧力依存性を評価した。図3および図4には、MOF-177 の結果に加えて、比較用の ZIF-8 の結果も併記されている。また両図には、各温度・圧力条件における二酸化炭素密度も合わせて示されており、この密度は Span-Wagner 状態式を用いて算出した値である。二酸化炭素密度は、超臨界流体相の“溶媒力”としばしば相関する指標であり、溶解度や輸送量の説明変数になり得る。

図3では、圧力を 18 メガパスカルに固定し、温度を摂氏 40～60 度で変化させたときの導入量が示されている。MOF-177 について見ると、温度が高くなるほど導入量は低下する傾向が明瞭である。図から概算すると、摂氏 40 度付近で 1.3 ミリモル毎グラム程度、摂氏 50 度付近で 1.2 ミリモル毎グラム程度、摂氏 60 度付近で 0.8 ミリモル毎グラム程度へと下がっている。比較対象である ZIF-8 でも同様に温度上昇に伴う低下傾向は見られるが、導入量の水準自体は MOF-177 より高く、例えば摂氏 40 度付近で 2 ミリモル毎グラム程度、摂氏 60 度付近でも 1.7 ミリモル毎グラム程度の範囲にある。

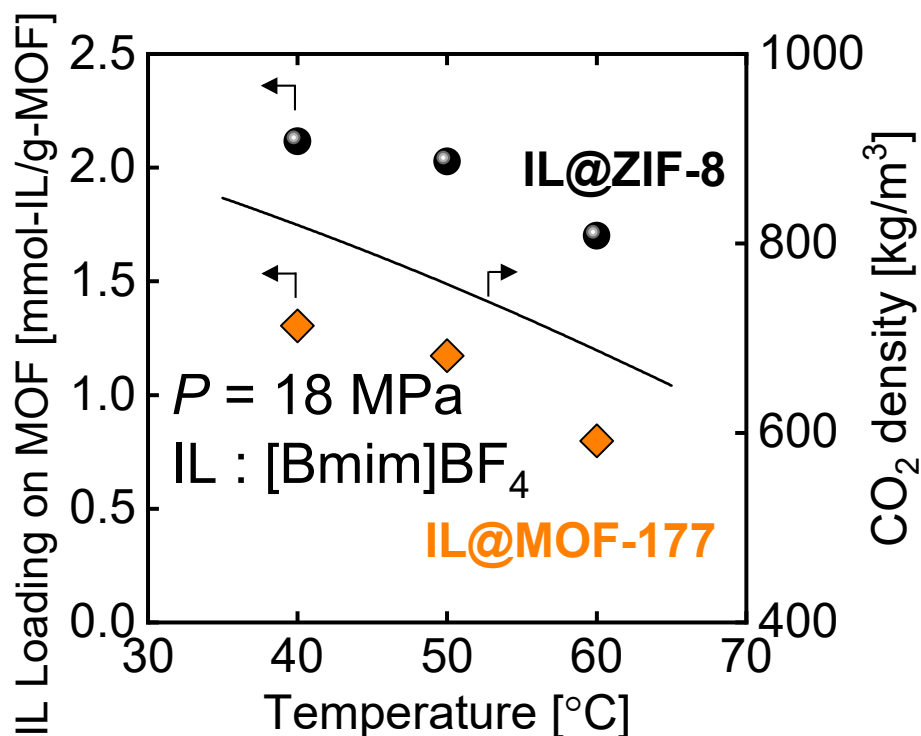


図3 超臨界二酸化炭素法によるMOF-177へのイオン液体含浸量における温度の影響

同じ図で示された二酸化炭素密度は、温度上昇に伴って低下している。一般に、超臨界二酸化炭素の密度が下がるほど溶媒としての溶解力は弱まりやすく、助溶媒を含む系であっても、イオン液体が超臨界流体相へ溶け込む量が減る可能性がある。したがって、「二酸化炭素密度の低下 → 超臨界流体相の溶媒力低下 → イオン液体溶解度低下 → 担体へ運ばれるイオン液体量が減少」という連鎖が、温度依存性の主要因として妥当な仮説となる。ただし、含浸は「バルク相にどれだけ溶けているか」だけで決まる単純過程ではない。担体細孔内では、二酸化炭素、助溶媒、イオン液体が同時に存在し得るため、(i) 細孔内吸着平衡、(ii) 細孔内拡散、(iii) 担体表面との相互作用、(iv) 助溶媒が先に吸着して空間を占める効果、などが重なって最終的な導入量が決まる。温度は溶解度だけでなく、吸着平衡や粘性・拡散係数にも影響するため、温度依存性を厳密に理解するには、関連物性を含む定量的な検証が今後必要である、という位置づけになる。

図4では、温度を摂氏 60 度に固定し、圧力を 14~22 メガパスカルで変化させたときの導入量が示されている。MOF-177 では、圧力上昇に伴って導入量が増加する傾向が確認できる。図から概算すると、14 メガパスカル付近で 0.2 ミリモル毎グラム程度、18 メガパスカル付近で 0.8 ミリモル毎グラム程度、22 メガパスカル付近で 1.2 ミリモル毎グラム程度へと増加している。ZIF-8 でも同様に増加傾向が見られ、例えば 14 メガパスカル付近で 1.0 ミリモル毎グラム程度、22 メガパスカル付近で 1.9 ミリモル毎グラム程度まで増加している。

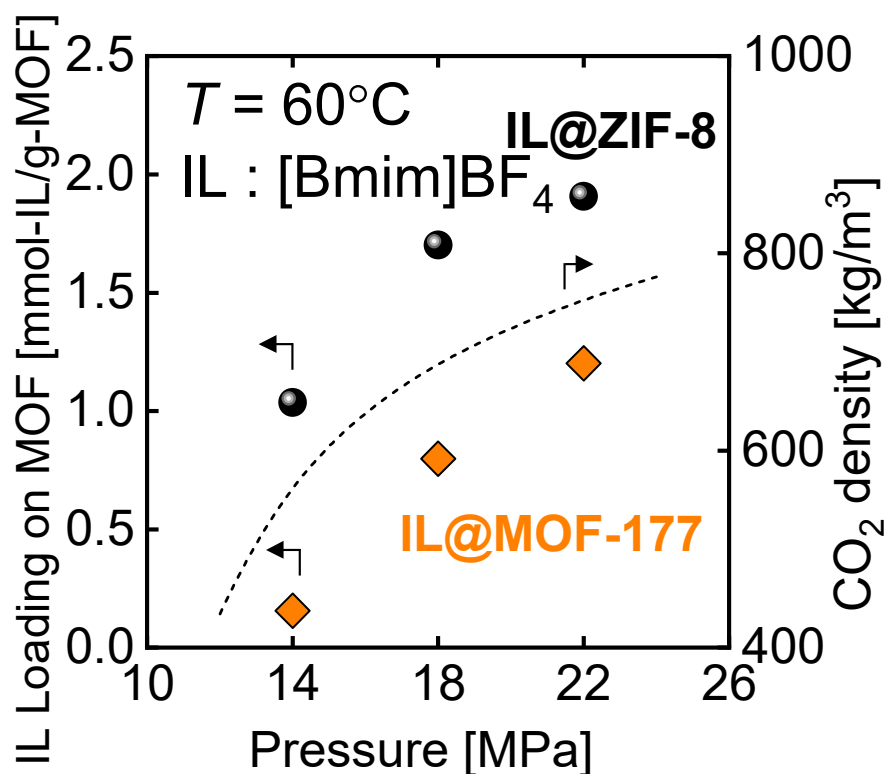


図4 超臨界二酸化炭素法によるMOF-177へのイオン液体含浸量における圧力の影響

同図に示された二酸化炭素密度は、圧力上昇に伴って増加している。密度が上がるほど超臨界二酸化炭素の溶媒力が高まりやすく、助溶媒と組み合わせた系においてもイオン液体溶解度が増える可能性が高い。その結果として、担体へ供給されるイオン液体量が増え、導入量が増加した、という説明は一貫性を持つ。一方で、圧力上昇は担体への二酸化炭素吸着量の増加も引き起こし得るため、細孔内では二酸化炭素とイオン液体（さらには助溶媒）が“場所の取り合い”をする可能性がある。したがって、圧力上昇には、溶解度増加による促進要因（供給側）と、競争吸着や拡散抵抗増大による抑制要因（受け入れ側）が同時に内在していると考えられる。観測された増加傾向の背後にある支配因子を切り分けるには、単なる導入量の比較だけでなく、細孔内吸着量の独立測定や、含浸時間依存性の評価など、追加の解析が必要となる。

本研究で特に重要な結果は、MOF-177 が ZIF-8 よりも比表面積・細孔容積が大きいにもかかわらず、実測されるイオン液体導入量が ZIF-8 より小さくなる傾向が見られた点である。幾何学的には MOF-177 の方が“入れ物”として大きいはずだが、結果はそれと一致せず、むしろ関係が逆転している。この事実は、材料設計において「細孔容積が大きい担体を選べば導入量も増える」という単純な発想が成り立たない場合があることを示している。

この逆転が起こり得る要因としては、複数の可能性が考えられる。例えば、MOF-177 の細孔ネットワークや入口形状が、イオン液体や助溶媒分子の移動に対して実効的な拡散

抵抗となり、24 時間の操作時間内では準平衡に達しにくい可能性がある。また、助溶媒が MOF-177 の表面により強く吸着し、細孔内空間を先に占有してしまうと、供給側の溶解度が十分でも受け入れ側が詰まり、導入量が伸びないことがあり得る。さらに、担体表面の化学的性質や局所的な親和性の違いにより、イオン液体が細孔内よりも外表面へ偏析しやすい、あるいは外表面近傍で凝集しやすいといった含浸状態の違いが、見かけの導入量や窒素吸着の変化として表れる可能性もある。

以上を踏まえると、MOF-177 における導入量最適化は、二酸化炭素密度や溶解度に支配される「供給側の因子」だけでなく、細孔内の競争吸着や輸送抵抗に支配される「受け入れ側の因子」を同時に最適化する問題として捉え直す必要がある。この“再定式化”こそが、本助成期間で明確になった中核的成果である。

4. まとめ

本研究では、MOF-177 を主対象として、超臨界二酸化炭素と助溶媒を用いたイオン液体含浸プロセスを体系的に検討し、助溶媒条件を一定に保った上で温度および圧力が含浸量に与える影響を整理した。その結果、含浸量は温度上昇に伴い低下し、圧力上昇に伴い増加する傾向を示し、これらの挙動が二酸化炭素密度を介した超臨界相の溶媒力変化と整合的であることが明らかとなった。一方で、圧力上昇に伴う含浸促進は、溶解度増加という供給側要因のみならず、担体への二酸化炭素吸着増大に起因する競争吸着や拡散抵抗といった抑制要因と同時に成立する複合過程として理解すべきであることが示唆された。さらに、MOF-177 は比表面積および細孔容積が大きいにもかかわらず、比較系である ZIF-8 よりも含浸量が小さくなるという逆転傾向が確認され、幾何学的指標のみでは含浸挙動を説明できないという、材料設計上きわめて重要な知見が得られた。以上より、MOF-177 における含浸量最適化は、二酸化炭素密度や溶解度に基づく「供給側」因子と、細孔内の競争吸着・拡散抵抗・助溶媒吸着に基づく「受け入れ側」因子を同時に考慮した問題として再定式化されるべきであることが、本助成期間の主要な成果として位置づけられる。

今後の課題としては、第一に、二酸化炭素、助溶媒、イオン液体が細孔内でどのように競合・共存しているかを定量的に把握し、溶解度支配と吸着平衡支配の寄与を切り分ける解析が不可欠である。具体的には、二酸化炭素および助溶媒の吸着等温線測定、含浸前後の細孔構造変化の精密評価を組み合わせることで、MOF-177 特有の不利要因を明確化する必要がある。第二に、助溶媒種の選定やイオン液体種の拡張を通じて、MOF-177 における競争吸着を緩和しつつ溶解・輸送効率を高める条件を探索することが求められる。第三に、含浸状態そのもの、すなわちイオン液体が細孔内に均一に分散しているのか、あるいは外表面へ偏析しているのかを同定するため、熱重量分析や窒素吸着に加え、結晶構造保持の確認や分光分析等を組み合わせた多角的評価が必要となる。これらの課題を克服した上で、最終的には大気直接回収条件を模擬した低濃度二酸化炭素下での吸収量・吸収速度・再生性評価へと接続し、材料設計とプロセス条件設計の両面から最適化を図ることが、次段階における重要な研究課

題である。

謝辞

本研究は、「公益財団法人JFE21世紀財団」2023年度技術研究助成の支援を受けたものです。ここに深く感謝の意を示します。

参考文献

- [1] Y. Hiraga, I. Ushiki, Prediction of ionic liquid solubilities in supercritical CO₂ + co-solvent systems using Peng–Robinson equation of state with accurate critical temperature, *J. Mol. Liq.*, 398 (2024) 124324. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124324>
- [2] Y. Hiraga, I. Ushiki, Modeling of ionic liquid solubility in supercritical carbon dioxide + co-solvent phase predicted by ϵ^* -modified Sanchez-Lacombe equation of state, *Fluid Phase Equilib.*, 595 (2025) 114417. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2025.114417>
- [3] M.v. Leeuwen, N. Plankensteiner, R. Maity, J.G. Loe, J.F.M. Denayer, R. Ameloot, P.M. Vereecken, Surface-enhanced CO₂ capture in ionic liquid-silica nanocomposites via sol-gel synthesis in the low partial pressure range, *Microporous Mesoporous Mater.*, 382 (2025) 113374. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113374>
- [4] Y.-B. Zhang, H. Furukawa, N. Ko, W. Nie, H.J. Park, S. Okajima, K.E. Cordova, H. Deng, J. Kim, O.M. Yaghi, Introduction of Functionality, Selection of Topology, and Enhancement of Gas Adsorption in Multivariate Metal–Organic Framework-177, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 2641–2650. <https://doi.org/10.1021/ja512311a>
- [5] K. Kamichoja, I. Ushiki, Unveiling the Critical Role of Pressure in Supercritical CO₂-Assisted Drug Impregnation into SBA-15 Mesoporous Silica, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 59 (2026) 2604404. <https://doi.org/10.1080/00219592.2025.2604404>
- [6] Y. Asai, I. Ushiki, Evaluation of drug loading onto MCM-48 via supercritical CO₂ deposition: Effects of drug type, temperature, and silica structure, *J. Supercrit. Fluids*, 229 (2026) 106824. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2025.106824>
- [7] K. Yamamoto, I. Ushiki, Impregnation of non-steroidal anti-inflammatory drugs (ibuprofen and ketoprofen) onto mesoporous silica SBA-15 using supercritical CO₂, *J. CO₂ Util.*, 92 (2025) 103022. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2025.103022>
- [8] D. Imai, I. Ushiki, 1-butanol adsorption on activated carbon in supercritical CO₂: Experimental measurements and thermodynamic modeling, *J. Supercrit. Fluids*, 229 (2026) 106802. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2025.106802>
- [9] I. Ushiki, H. Oka, M. Hironaka, H. Tsuji, Preparation of Mesoporous Silica Materials MCM-41 and SBA-15 Using a Template Extraction Method with Supercritical CO₂, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 51 (2025) 58–63. <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.51.58>

- [10] I. Ushiki, M. Hironaka, Y. Ueno, Adsorption Equilibria of n-Hexane on Metal–Organic Frameworks in Supercritical CO₂: Measurement and Thermodynamic Modeling with a Potential Theory, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 64 (2025) 12228–12238. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c01129>
- [11] I. Ushiki, M. Hironaka, Enhanced Adsorption of Polar VOCs on MSU-H Mesoporous Silica under Supercritical CO₂ Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 64 (2025) 25007–25016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c03417>
- [12] I. Ushiki, M. Hironaka, Quantitative Understanding of the Adsorption Equilibria of Acetone on Mesoporous Silica MSU-H in Supercritical CO₂, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 58 (2025) 2457390. <https://doi.org/10.1080/00219592.2025.2457390>
- [13] I. Ushiki, K. Matsuyama, R.L. Smith, Chapter 15 - Sustainable Approaches for Materials Engineering With Supercritical Carbon Dioxide, *Sustainable Nanoscale Engineering*, (2020) 395–414. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814681-1.00015-1>
- [14] I. Ushiki, R. Fujimitsu, S. Takishima, Predicting the solubilities of metal acetylacetonates in supercritical CO₂: Thermodynamic approach using PC-SAFT, *J. Supercrit. Fluids*, 164 (2020) 104909. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104909>
- [15] I. Ushiki, Y. Sato, S. Takishima, H. Inomata, Thermodynamic Modeling of the Solubility of Acetylacetonate-Type Metal Precursors in Supercritical Carbon Dioxide Using the PC-SAFT Equation of State, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 52 (2019) 243–252. <https://doi.org/10.1252/jcej.18we194>
- [16] I. Ushiki, Thermodynamic Modeling of Solubilities of Metal Precursors in Supercritical Carbon Dioxide for Efficient Preparations of Supported Catalysts, *Rev. High Press. Sci. Technol.*, 29 (2019) 187–193. <https://doi.org/10.4131/jshpreview.29.187>
- [17] I. Ushiki, N. Takahashi, T. Shimizu, Y. Sato, M. Ota, R.L. Smith, H. Inomata, Adsorption equilibria of rhodium acetylacetonate with MCM-41, MSU-H, and HMS silica substrates in supercritical carbon dioxide for preparing catalytic mesoporous materials, *J. Supercrit. Fluids*, 120 (2017) 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.032>
- [18] T. Shimizu, I. Ushiki, M. Ota, Y. Sato, N. Koizumi, H. Inomata, Preparation of mesoporous silica supported cobalt catalysts using supercritical fluids for Fischer-Tropsch synthesis, *Chem. Eng. Res. Des.*, 95 (2015) 64–68. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.01.005>
- [19] T. Shimizu, I. Ushiki, M. Ota, Y. Sato, H. Inomata, Effect of impregnation conditions of cobalt nano particles in mesoporous silica using supercritical fluid solvent, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 45 (2012) 615–621. <https://doi.org/10.1252/jcej.11we242>