

# 方解石表面／塩水界面における石油模擬化合物の吸着構造解析 Analysis of Adsorption Structure of Oil Model Compounds at Calcite/Salt Water Interfaces

佐久間博<sup>1,\*</sup>, 川野潤<sup>2</sup>, 田中淳也<sup>2</sup>, 中尾裕則<sup>3</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

<sup>2</sup>北海道大学, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8

<sup>3</sup>放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hiroshi Sakuma<sup>1,\*</sup>, Jun Kawano<sup>2</sup>, Junya Tanaka<sup>2</sup>, and Hironori Nakao<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

<sup>2</sup>Hokkaido University, N10 W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

<sup>3</sup>Condensed Matter Research Center and Photon Factory, Tsukuba 305-0801, Japan

## 1 はじめに

鉱物表面に吸着した有機分子の吸着・脱離メカニズムの解明は、石油の回収率増進・環境中の有害物質の除去において重要な研究課題である。本研究では炭酸塩鉱物の一つである方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) を研究対象とする。方解石は欧州で主要な石油の貯留岩であるチョークの主要構成鉱物である。石油のモデル化合物としてステアリン酸分子を研究対象とする。ステアリン酸のようにカルボシキル基を有する化合物は方解石表面のカルシウム・炭酸イオンと静電的に強く結合することが知られている。

溶液中での鉱物表面への有機分子の吸着では、鉱物表面—有機分子間、有機分子—溶液間での相互作用の理解が必要であるが、過去の研究では主に鉱物表面と吸着分子の相互作用に着目したことが多い。そこで本研究では、有機分子—溶媒間の相互作用に着目する。具体的には方解石表面にステアリン酸の単分子膜を吸着させ、エタノールおよび塩水中での吸着構造を表面 X 線散乱実験から明らかにする。溶媒による吸着構造の変化を知ることで、方解石表面から石油分子を脱離する技術の開発や海水中の有害油の回収技術の開発につながる知見を得たい。

## 2 実験

試料準備：方解石表面を劈開後、純水に浸漬し、表面を溶解させて原子レベルで平滑な表面を準備した。その後ステアリン酸を含むエタノール中に浸漬し、表面にステアリン酸を吸着させた。吸着層の存在は FT-IR で確認した。この方解石を①エタノール、②0.5 m NaCl 水溶液、③0.125 m  $\text{MgSO}_4$  水溶液にそれぞれ浸漬した。

測定：方解石の劈開面 {10.4} に垂直方向の電子密度分布を観察するため、方解石／エタノールおよび方解石／塩水界面の Crystal truncation rod (CTR) 散乱 (散乱ベクトル  $Q < 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ ) を測定した。測定は物質構造科学研究所・放射光科学研究施設の BL-4C で実施し、X 線は 11 keV の単色光を使用した。約 5 時

間おきに数回 CTR 散乱を測定し、再現性の確認を行った。

## 3 結果および考察

①エタノール中：散乱強度の振動が低  $Q$  値側で観測され (図 1)、その振動周期から吸着層の厚みを概算すると  $25 \text{ \AA}$  であり、伸長したステアリン酸分子が単分子層として吸着していることがわかる。

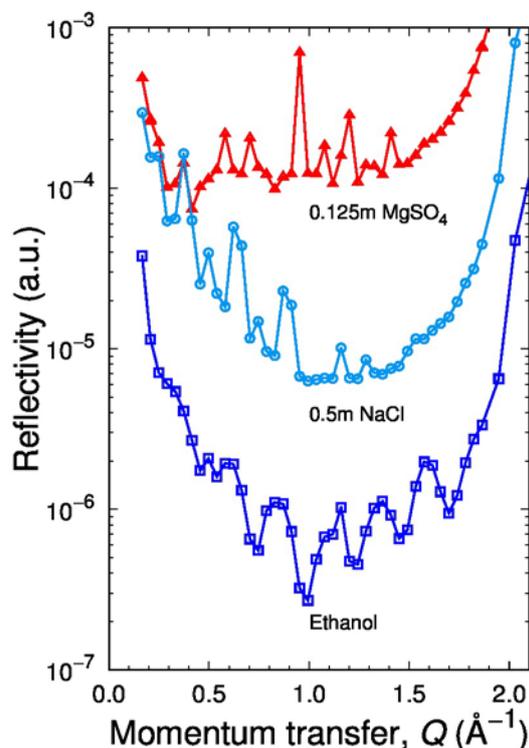


図 1：低  $Q$  側の表面 X 線散乱強度。下から順にエタノール中、NaCl 水溶液中、 $\text{MgSO}_4$  水溶液中におけるステアリン酸吸着表面の結果。

②0.5 m NaCl 水溶液中：散乱強度の振動振幅が変化し、25 と 50Å の周期が認められることから、二分子膜が存在することがわかる。

③0.125 m MgSO<sub>4</sub> 水溶液中：主として 25 と 50Å の周期性が認められるが、NaCl 水溶液中とは強度変化が異なっており、吸着構造が NaCl 水溶液とは異なることが示唆される。

さらに詳細な吸着構造を今後の解析から明らかにする必要がある。

#### 4 まとめ

本実験から、溶媒をエタノールから塩水に変えることで、ステアリン酸の吸着構造が変化することが明らかとなり、また塩水中でも塩の種類によって構造が変化することが示唆された。これらの結果をもとに、塩の組成とステアリン酸の吸着構造の関係を今後明らかにしたい。

\* SAKUMA.Hiroshi@nims.go.jp