

# 塩水との接触によるカルサイト表面上のステアリン酸吸着構造の変化 Change in Adsorption Structure of Stearic Acid on a Calcite Surface in Contact with Salt Solutions

佐久間博<sup>1</sup>, 川野潤<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>KEK 物質構造研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hiroshi SAKUMA<sup>1,\*</sup>, Jun KAWANO<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>PF, IMSS, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan

## 1 はじめに

有機分子の鉱物への吸着・脱離機構の解明は、石油の回収率向上や海水表面に流出した油回収などの手法開発において重要である。本研究では炭酸カルシウムの主要鉱物の一つである方解石の劈開面に吸着したステアリン酸分子膜をモデルとし、ステアリン酸分子が組成の異なる塩水に接した場合の吸着構造変化について、表面 X 線散乱法を用いて解析した。

## 2 実験

試料準備：方解石をへき開し、すぐに超純水に浸漬し、原子レベルで平滑な表面を用意した。その後ステアリン酸を 0.5 mM 溶解したエタノール溶液に浸漬し、ステアリン酸分子を方解石表面に吸着させた。その表面 X 線散乱を図 1 の最下部に示す。完全ではないが、表面に単分子膜の吸着を示す 25 Å 周期の振動が見られている。この試料をイオン強度 0.5m で揃えた NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> 水溶液にそれぞれ浸漬し、測定試料とした。

測定：X 線 Crystal truncation rod (CTR) 散乱を溶液中で観察し、結晶表面と垂直方向の電子密度分布を解析した。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 線のエネルギーは 11 keV とした。

## 3 結果および考察

図 1 にすべての試料の測定結果を示す。X 線散乱強度のピーク位置を見やすくするために、縦軸は絶対値ではなく、適度にシフトした相対強度としている。塩水接触前に存在していた 25 Å 周期の振動(図 1 の最下部)は、塩水と接触することにより消失し、新たに複数のピークを持つ散乱パターンが見られた。それぞれ上から順に MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl 水溶液中のステアリン酸吸着方解石表面からの X 線散乱である。これらのピーク位置は、陽イオン種のみ

に依存しており、陰イオン種の Cl<sup>-</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>による変化は見られなかった。

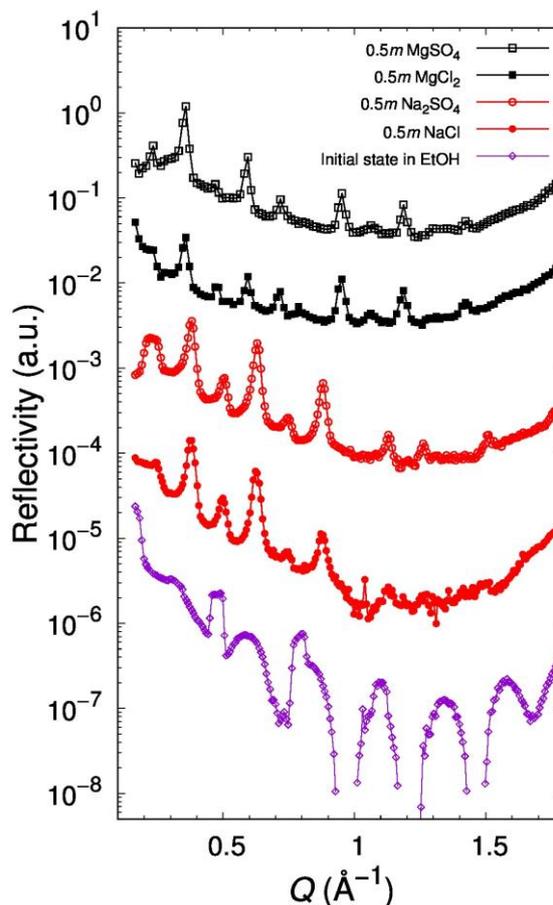


図 1：低  $Q$  値における X 線散乱強度の変化。

これらの散乱ピークはステアリン酸が層状構造を取ることによる Bragg 反射と考えることができる。Si (111) 基板上にステアリン酸を多層積層させた膜で同様の散乱パターンが報告されており (Damle and Sastry, 2002)、陽イオンである Cu<sup>2+</sup>等をカルボキシ

ラートイオンに取り込んで安定化した構造を取る。本研究では、陽イオン種の違いによりステアリン酸膜由来と考えられる Bragg 反射位置が変化した。このことは、陽イオンを挟んだステアリン酸の多分子膜構造が方解石表面に形成され、その積層構造が陽イオン種により変化していると解釈できる。この結果は、①溶液中の陽イオンが方解石とステアリン酸分子の結合を壊し、ステアリン酸分子の脱離を促進するが、②その後にステアリン酸分子の多分子膜が形成され方解石表面で安定化するという2つのプロセスがあったことを示している。結果として陽イオンによりステアリン酸の吸着構造が変化するものの、塩水中にステアリン酸分子は完全には分散しないことがわかった。

#### 4 まとめ

本研究から塩水中の陽イオンが、方解石の表面からステアリン酸分子を脱離することに重要な役割を果たすことがわかった。またこれらの陽イオンを介して、ステアリン酸が多分子膜を形成することで完全な脱離が進むわけでないという新たな吸着・脱離の描像が明らかとなってきた。今後は詳細な構造解析を通して、どのような陽イオンであれば、効率的な脱離が進むかを検討する。

#### 参考文献

[1] C. Damle and M. Sastry, J. Mater. Chem. 12, 1860 (2002).

\* SAKUMA.Hiroshi@nims.go.jp