

石油増進回収技術への応用を目的とした 油-鉱物/水-鉱物の 2 相界面における吸着構造解析 Structure Analysis on Oil- and Water-Mineral Interface for Application to Enhanced Oil Recovery Technique

松岡 俊文^a, 片所 優宇美^a, 山邊 浩立^a, 小林 和弥^a, 岩崎 哲士^a, 田神 加菜子^a,
 葎谷 暢仁^a, 梁 云峰^a, 福中 康博^b, 村田 澄彦^a, 廣沢 一郎^c
 Toshifumi Matsuoka^a, Yumi Katasho^a, Hirotatsu Yamabe^a, Kazuya Kobayashi^a,
 Satoshi Iwasaki^a, Kanako Tagami^a, Nobuhito Yoshitani^a, Yunfeng Liang^a,
 Yasuhiro Fukunaka^b, Sumihiko Murata^a, Ichiro Hiroswawa^c

^a 京都大学, ^b 早稲田大学/JAXA, ^c (公財)高輝度光科学研究センター
 ^aKyoto University, ^bWaseda University/JAXA, ^cJASRI

本研究では、鉱物として自然酸化膜のあるシリコン基板を、流体としてヘキサン、シクロヘキサン、超純水を用いて、X線反射率を測定し、鉱物表面での分子の集積・吸着現象の解明を試みた。解析の結果、水-鉱物界面に電子密度の小さい層が存在し疎水性を示すこと、ヘキサンおよびシクロヘキサンと鉱物界面では電子密度は単調に増加し、吸着構造の可能性があると示唆された。

キーワード： 油-鉱物界面、石油増進回収、X線反射率法

背景と研究目的：

発展途上国の急速な経済成長に対応する石油・天然ガスの需要に応える為、効率的な石油増進回収 (EOR) 技術の開発が求められている。EOR 技術の開発には、高温高压下での水-鉱物および油-鉱物の 2 相界面現象、油-水-鉱物の 3 相界面現象の解明が必須である。我々は、分子動力学を利用し、O-bridge のシリカと水の界面には、図 1 に示すような疎水性の gap があることを示した[1]。また、シリカとトルエン、ヘプタンそれぞれの界面を比較すると、トルエンの方がシリカ表面に集積しやすいことも分かっている[2]。これより、シリカ表面構造ばかりでなく、油の種類によっても界面現象が異なってくるのが分かった。本研究では、分子動力学解析結果の検証を目的に、X線反射率法により鉱物と水、鉱物と油の 2 相界面における吸着構造の基礎的な測定を試みた。

Case 1: OH-terminate

Case 2: O-bridge

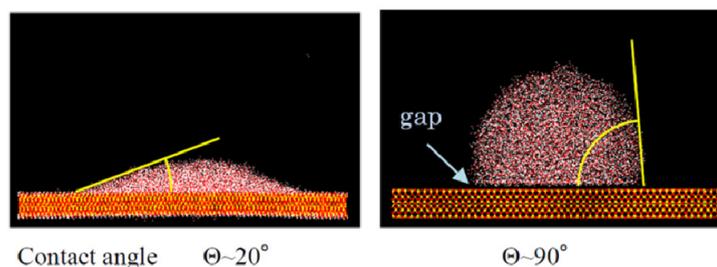


図 1. シリカと水の界面にみられる疎水性 gap

実験：

測定は BL19B2 で行った。X線のエネルギーは 15 keV とし、入射光形状 0.09 mm×6.0 mm の X線を用いた。X線回折装置のステージにシリコン基板と水または油を入れた測定セルを設置し、X線の反射率測定を行った。測定セルは、幅約 11 mm のアルミ製で、X線の入射側と反射側には Kapton フィルムの窓があり、X線が透過できる構造になっている。ここで用いたシリコン基板は、表面に自然酸化膜が存在し、厚さが 1.1 mm である。シリコン基板を縦 9 mm×横 15 mm にカットしたのち、蒸留水とアセトン溶液で洗浄し、測定直前までアセトン溶液中で保管した。測定する際には、表面のアセトンを自然蒸発させ表面を乾燥させた。まず、基板のみをセルに入れ、 $\theta=0^\circ$

から $\theta=8^\circ$ の範囲での反射率測定を行った。次に、基板と水面間が約 10 mm 程度になるまで超純水を加え、 $\theta=0^\circ$ から $\theta=4^\circ$ での測定を行った。液相をヘキサン、シクロヘキサンと変え、同様の測定を行った。なお、シクロヘキサンについては、測定を二回行った。

結果および考察：

図 2(左)にそれぞれの場合の反射率測定結果と、多層膜構造モデルを用いたカーブフィッティング解析によって得られた反射率曲線を重ねて示す。測定結果は比較しやすくするため、水、シクロヘキサン 1 回目、シクロヘキサン 2 回目、ヘキサンそれぞれに対し、 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 倍して表示している。これらの反射率からオーストラリア原子力機関の A. Nelson が開発した X 線反射率法解析用のフリーソフト Motofit[3]を用いてシリコン基板界面の電子密度を推定した。ここで得られる SLD (Scattering Length of Density) 値を古典電子半径で割り、電子密度分布を得た。

最上層の電子密度は、電荷素量を e として空気の場合は $0e\text{\AA}^{-3}$ とし、液相がある場合は液相の電子密度とした。最下層の電子密度は Si 層の $0.714e\text{\AA}^{-3}$ を用いた。空気の場合は酸化膜層 1 層のモデルとし、それ以外の場合は界面層と酸化膜層の 2 層モデルとし、それぞれ、層厚さ、電子密度、界面粗さのフィッティングを行った。シリコン基板のみでの反射率測定結果より、酸化膜の厚さ 16.4 \AA 、界面粗さ 4.2 \AA と得られたため、液相を加えた場合の解析ではシリコン基板の酸化膜厚さと界面粗さをこれらの値に固定した。酸化膜層の電子密度については、液相が存在し、良好なフィッティング結果が得られる場合は $0.670e\text{\AA}^{-3}$ に固定し、基板のみの場合は固定しなかった。

図 2(右)にフィッティング解析で得られた電子密度分布を示す。液相が水の場合、水-鉱物界面に電子密度が $7.31 \times 10^{-5} e\text{\AA}^{-3}$ と低い層が存在しており、疎水性を示している。一方、ヘキサンおよびシクロヘキサン-鉱物界面の電子密度は単調に増加しており、吸着構造が存在している可能性を示している。Chattopadhyay 他[4]の研究では、シリコン基板を $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ でコーティングした場合、水とシリコン基板の界面に電子密度の小さい層が存在し、今回の実験結果と同じ傾向となっている。

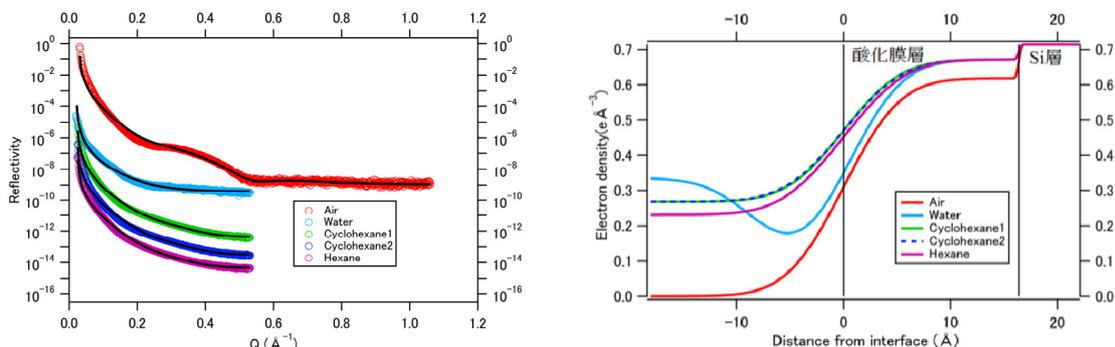


図 2. (左)反射率測定結果。(右)フィッティング解析によって得られた電子密度分布。

今後の課題：

今回の実験では、液相がある場合、測定中に基板が動いて正確な測定が行われなかったりヘキサンなどの溶剤により Kapton フィルムの接着が剥がれたりする場合があった。したがって、基板を固定でき、Kapton フィルムを接着せずに測定セルに固定できる新たな測定セルを設計・製作し、シリカ基盤以外の様々な鉱物に対する実験を行うことが今後の課題である。

参考文献：

- [1] M. Kunieda, et al., Modeling the structure properties of oil-water interface and wettability of oil/water/silica, 11th International symposium on reservoir wettability, University of Calgary, 6-9th September (2010).
- [2] M. Ledyastuti, et al., Asymmetric orientation of toluene molecules at oil-silica interface, *The Journal of Chemical Physics* **137**, 064703(2012).
- [3] A.Nelson, Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT, *Journal of Applied Crystallography* **39**, 273-276(2006).
- [4] S. Chattopadhyay, et al., How Water Meets a Very Hydrophobic Surface, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **105**, 037803 (2010).