

2014A1813

BL46XU

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<sup>a</sup>, 片所 優宇美<sup>a</sup>, 山邊 浩立<sup>a</sup>, 小林 和弥<sup>a</sup>,  
苜谷 暢仁<sup>a</sup>, 今泉 昂憲<sup>a</sup>, 日比 隆太郎<sup>a</sup>, 杉山 俊平<sup>a</sup>,  
立山 優<sup>a</sup>, 村松 玲奈<sup>a</sup>, 岡本 直樹<sup>a</sup>, 三野 泰之<sup>b</sup>, 下河原 麻衣<sup>b</sup>,  
梁 云峰<sup>a</sup>, 蜂谷 寛<sup>a</sup>, 福中 康博<sup>c</sup>, 村田 澄彦<sup>a</sup>, 廣沢 一郎<sup>d</sup>

Toshifumi Matsuoka<sup>a</sup>, Yumi Katasho<sup>a</sup>, Hirotatsu Yamabe<sup>a</sup>, Kazuya Kobayashi<sup>a</sup>,  
Nobuhito Yoshitani<sup>a</sup>, Takanori Imaizumi<sup>a</sup>, Ryutaro Hibi<sup>a</sup>, Shumpei Sugiyama<sup>a</sup>,  
Yu Tateyama<sup>a</sup>, Reina Muramatsu<sup>a</sup>, Naoki Okamoto<sup>a</sup>, Yasuyuki Mino<sup>b</sup>, Mai Shimokawara<sup>b</sup>,  
Yunfeng Liang<sup>a</sup>, Kan Hachiya<sup>a</sup>, Yasuhiro Fukunaka<sup>c</sup>, Sumihiko Murata<sup>a</sup>, Ichiro Hirose<sup>d</sup>

<sup>a</sup>京都大学, <sup>b</sup>(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構, <sup>c</sup>早稲田大学/JAXA,

<sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Kyoto University, <sup>b</sup>JOGMEC, <sup>c</sup>Waseda University/JAXA, <sup>d</sup>JASRI

石油増進回収技術の開発には、油-鉱物、水-鉱物の界面における水分子および油分子の集積、吸着現象の解明が必要である。本研究では鉱物に雲母を、油にシクロヘキサンを採用し、BL46XUにおいて 20 keV の入射 X 線エネルギーで X 線 CTR 散乱法の測定を行った。その結果、X 線入射光強度を落とさず測定した場合、雲母基板に X 線による損傷が確認された。測定後、損傷個所に対してラマンイメージング測定を実施し、ラマンシフトが 240 cm<sup>-1</sup> から 305 cm<sup>-1</sup> の範囲に見られる鉱物由来のピークの重心位置をマッピングしたところ、色中心の発生が示唆された。一方、入射強度を 1/10 にすると明確な損傷は見られず、同ビームラインでの X 線 CTR 散乱法測定では入射 X 線エネルギーを 20 keV とした場合、入射光強度を 1/10 にすればよいことが分かった。

キーワード： 油-鉱物界面、石油増進回収、X 線 CTR 散乱法、マイカ、色中心

#### 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ことが困難になりつつある中で、メタンハイドレートやシェールガスなど新規資源の開発に加えて、効率的な石油増進回収(EOR)技術の開発が求められている。効率的 EOR 技術の開発には、 $\mu\text{m}$  スケール以下の微小孔隙内で、高温、高圧下での水-鉱物および油-鉱物の 2 相界面現象、将来的には、油-水-鉱物の 3 相界面現象の解明が必要である。本研究では、X 線 CTR 散乱法により、まずは鉱物と油の 2 相界面における吸着構造を解明することを目的とする。

#### 実験：

劈開により新鮮で平滑な表面を作製することができる白雲母と分子全体の外形が扁球面状で吸着構造を評価しやすいシクロヘキサンをそれぞれ鉱物と油に選定した。雲母基板(15 mm×15 mm×0.15 mm)を劈開させ、新しくできた(001)面を上にしてセルに固定した。測定セルは、図 1(a)に示すように X 線 CTR 散乱法による鉱物-水界面の測定で用いられている thin film cell<sup>[1]</sup>を改良したもので、セル内部に埋め込んだネオジム磁石と Ni 箔(約 5 mm×約 5 mm×0.01 mm)とで雲母基板の 4 隅を押えることで接着剤を使わずに基板を固定するとともに、基板を覆うカプトンフィルムとの間に厚さ 0.01 mm の一様なシクロヘキサン膜ができるようにしている。カプトンフィルムは、最初厚さ 5  $\mu\text{m}$  のものを用いたが、下記の理由で、途中で厚さ 20  $\mu\text{m}$  のものに交換した。

測定は BL46XU で行い、入射 X 線エネルギーは 20 keV とした。上記の方法で雲母基板を固定し、シクロヘキサンをセル内に満たして密封した後、セルを多軸回折計のステージに取り付けた。入射側

のスリットを幅 0.2 mm×高さ 0.1 mm、受光側のスリットを幅 0.6 mm×高さ 0.4 mm としてコリメーションを行った。はじめに、入射光強度を落とさずに  $L=2.1$  から 0.1 ごとに非整数の場合の rocking スキャンを  $\omega=\pm 0.1^\circ$  の範囲で行った。ここで、 $L=dq/2\pi$ 、 $q$  は散乱ベクトル、 $d$  は白雲母の(001)面の面間隔(19.96 Å)である。また、 $L=6.6$  の測定中、雲母基板上に図 1(b)に示すような損傷または炭化水素の付着と思われる暗色の条線と気泡の発生がモニター画面で確認されたため、 $L=6.6$  で測定を中断して雲母基板の確認と交換、カプトンフィルムの厚さ 5  $\mu\text{m}$  のものから 20  $\mu\text{m}$  のものへの交換を行った。その後、損傷を発生させない入射光強度を求めるため、入射側のアブソーバーを 1 枚にして入射光強度を 1/10 にした場合とアブソーバーを 2 枚にして 1/100 にした場合の測定を行った。なお、アブソーバーが 1 枚の場合は、 $L=12.5$  から 0.1 ごとに  $L=13.7$  まで、2 枚の場合は  $L=13.5$  まで測定を行った。また、それぞれの場合において測定の最初と最後に信号強度が強い  $L=12.1$  の測定を行い、この 2 回の rocking スキャンのプロファイルから測定の再現性の確認を行った。

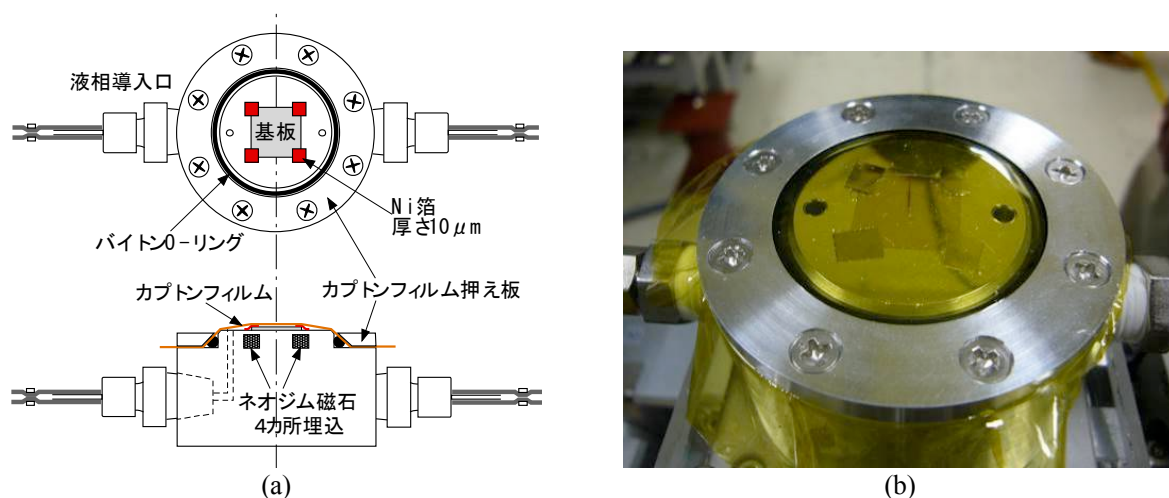


図 1 (a)測定セル(thin film cell)の構造と(b)観測セル内の雲母基板にできた条線。

### 結果および考察：

まず、得られた rocking スキャンのプロファイルにおいて、ピーク形状に Gaussian 分布を、バックグラウンドノイズに 1 次関数または 3 次関数を適用して両者の分離を行った。次に、フィッティングされたピークの面積を積算時間と  $q$  で除し、逆格子空間上でのプロファイルに変換した。その結果を図 2(左)に示す。この図に示すように、 $L=4.7$  以降は、ピークがほとんど検出されていないことが分かる。これについては、上にも記したように X 線の照射による基板やカプトンフィルムの損傷または炭化水素の付着、気泡の発生が原因であると考えられた。次に、アブソーバーを 1 枚入れることで入射光強度を 1/10 にした場合と 2 枚入れることで 1/100 にした場合の結果を図 2(右)に示す。これらの測定では基板やカプトンフィルムに損傷が見られなかったことから、BL46XU で入射 X 線エネルギーを 20 keV とした場合の X 線 CTR 散乱測定には、得られる CTR 信号強度を勘案してアブソーバーを 1 枚入れた 1/10 の入射光強度が適切であると考えられる。また、図 3 に示すように、アブソーバーが 1 枚と 2 枚のどちらの場合でも、 $L=12.1$  の rocking スキャンのプロファイルが 1 回目と 2 回目とで異なっていることから、基板の固定が不十分で測定位置がずれた可能性が考えられる。さらに、基板の縁に気泡が不均等に発生し付着しているのが確認された。この気泡も基板の位置ずれの原因になると考えられることから、測定中に気泡を発生させない工夫も必要であることが分かった。

測定終了後、 $L=6.6$  の測定中に確認された暗色の条線が炭化水素の付着物であるのかどうかを確認するため、まず、条線が付いた雲母基板を劈開してさらに 2 枚に分けてみた。その結果、2 枚両方に条線が確認された。したがって、条線は炭化水素の付着によるものではなく、X 線照射により基板内部まで損傷を受けて光学的物性が変化したことによるものと考えられる。次に、東京インスツルメンツ社製レーザーラマンシステム Nanofinder FLEX を用いて損傷を受けた領域と受けていない領域の境界部分の図 4(b)に黄色の枠で示す範囲に対してラマンイメージングを行った。この装置の入射レーザ

一光の波長は 532 nm で、検出器は Andor 社製の電子冷却型 CCD 検出器である。また、ピエゾステージにより試料の位置を約 0.1  $\mu\text{m}$  単位で制御できる。スキャン範囲は  $x$  方向 98.1  $\mu\text{m}$ 、 $y$  方向 99.4  $\mu\text{m}$  であり、各方向 20 点ずつの 400 点でラマンシフトが 31  $\text{cm}^{-1}$  から 2003  $\text{cm}^{-1}$  のスペクトルデータを 1 点あたり 2.07 秒の積算時間で取得した。スキャン範囲中央の点におけるラマンスペクトルを図 5 に示す。図 5 に薄青で示すラマンシフトが 240  $\text{cm}^{-1}$  から 305  $\text{cm}^{-1}$  の範囲に見られる鉱物由来のピークの重心の位置を、全てのスペクトルデータから抽出しマッピングした結果を図 4(c) に示す。また、同範囲の半値全幅(FWHM)を同様にマッピングした結果を図 4(d) に示す。損傷を受けた領域は FWHM が大きくなり、重心が低波数側にシフトする傾向が見られることから、損傷を受けた部分は結晶性が低下し、格子欠陥が増加しているものと考えられる。同様の現象は、Schlegel ら<sup>[2]</sup>の研究でも photon flux が  $10^{11}$ – $10^{12}$  photons/s の X 線を 5 時間以上照射した場合に確認されており、雲母内部の結晶の色中心の生成によるものとしている。今回のラマンイメージングの結果もこのことを裏付けている。しかし、色中心の生成だけで CTR 信号が消失することは考えにくく、何らかの表面析出物の生成も考える必要がある。現在のところ、CTR 信号の消失を伴い、色中心を高密度で生成するような表面析出物の形成メカニズムは不明であり、今回、 $L=4.7$  以降で CTR 信号のピークがほとんど検出されなくなった原因についてはさらに検討が必要である。

以上のように、今回の測定では、雲母基板とシクロヘキサンの系に対して目的とする X 線 CTR 法の測定データを得ることができなかった。しかし、X 線照射により雲母基板に損傷が発生することが確認でき、それに対応するための適切な入射光強度と基板の固定等の課題を明らかにすることができた。これにより、次回の測定につながる手がかりが得られたと考える。

#### 今後の課題：

今回の X 線 CTR 散乱法の測定では基板の固定の問題と入射光強度の問題により、鉱物と油の 2 相界面における吸着構造を解明するに足りるデータを得ることができなかった。今後は、基板をセルに確実に固定するとともに気泡が生じないような実験システムを構築する。また、入射 X 線強度を 1/10 にしてサンプルに損傷を与えないように測定を行う。

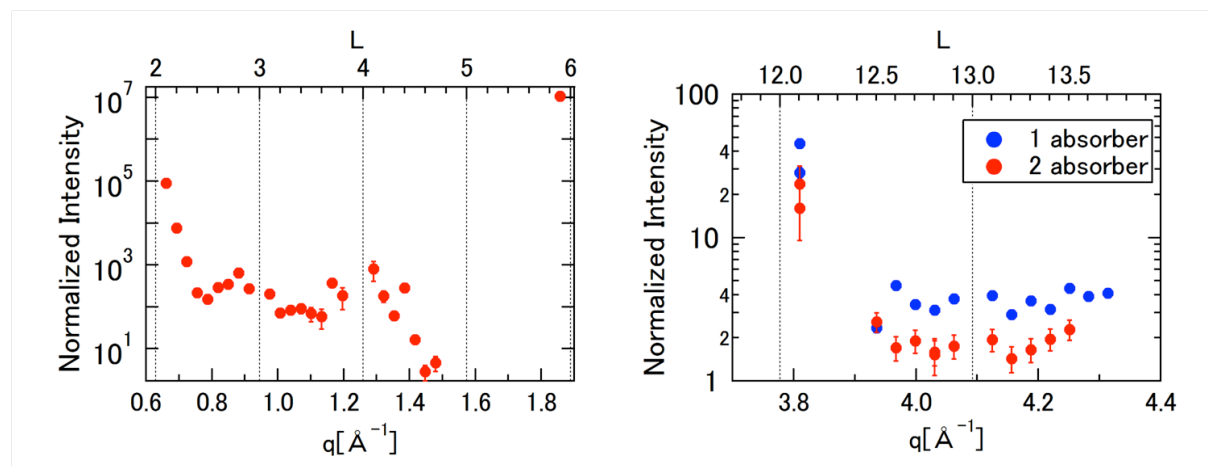


図 2 シクロヘキサン-雲母基板の X 線 CTR 散乱測定結果。(左)アブソーバー 0 枚、(右)アブソーバー 1 枚、2 枚の場合。

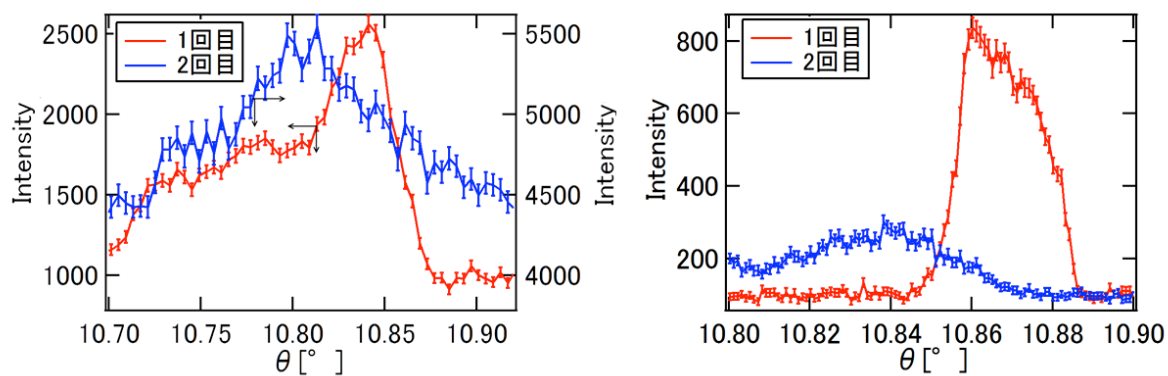


図3  $L=12.1$  の場合の rocking スキャンプロファイル。(左)アブソーバー1枚、(右)アブソーバー2枚。

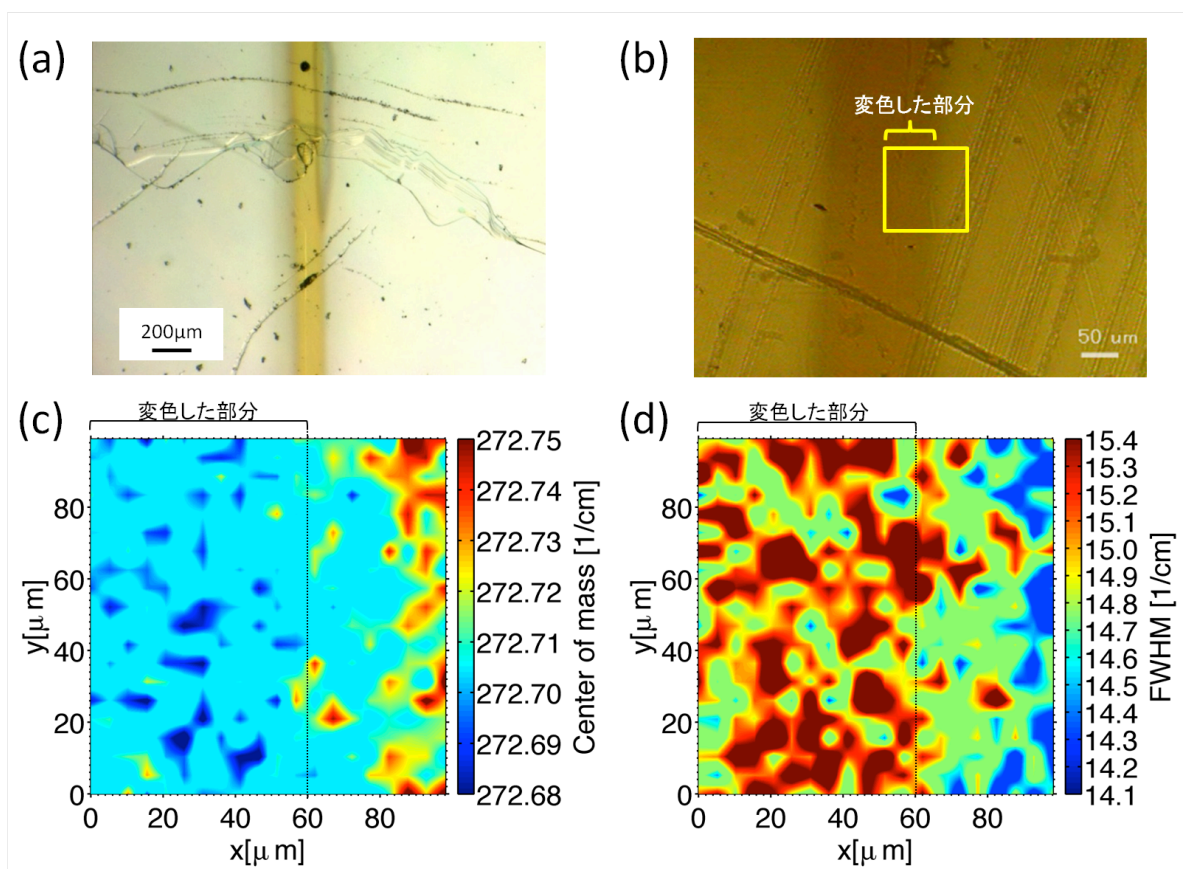


図4 損傷を受けた部分のラマンイメージングによる結晶性評価。

(a) 透過顕微鏡写真、(b) スキャン範囲、(c)  $272\text{ cm}^{-1}$  ピークの重心位置、(d)  $272\text{ cm}^{-1}$  ピークの FWHM

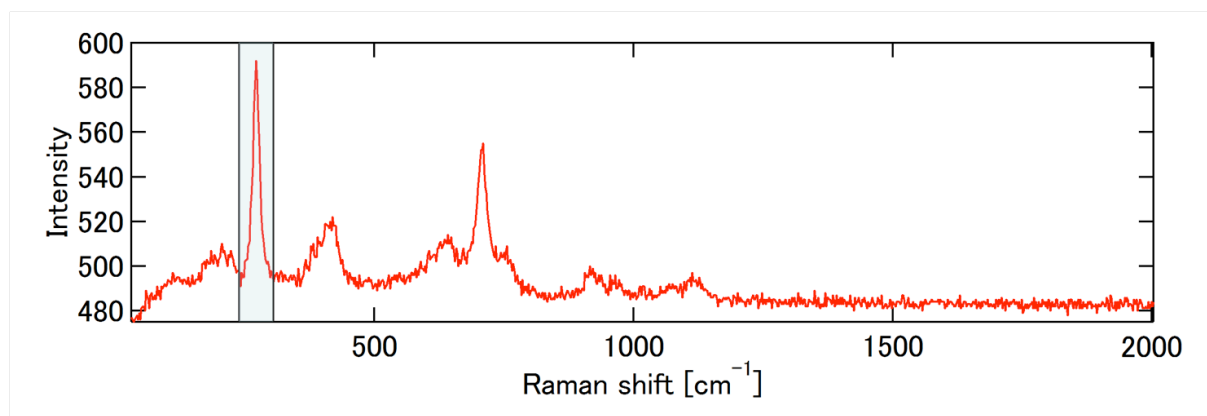


図5 スキャン範囲中央部における白雲母のラマンスペクトル  
(薄青で示す範囲のピークデータを抽出)

参考文献：

- [1] Fenter, P. A., *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **49**, 149 (2002).  
[2] Michel L. Schlegel, Kathryn L. Nagy, Paul Fenter, Likwan Cheng, Neil C. Sturchio, Steven D. Jacobsen, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3549 (2006).

©JASRI

(Received: October 23, 2014; Accepted: January 16, 2015; Published: February 10, 2015)