

原 著 論 文 (1)

シュウ酸カルシウムの過飽和溶液 から $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 被膜の生成機構

梶 田 勉

名古屋市工業研究所 〒456 名古屋市熱田区六番三丁目 4 番 41 号

(1989 年 4 月 3 日 受理)

The Mechanism of Formation of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Films from Supersaturated Calcium Oxalate Solutions

Tsutomu KAJITA

Nagoya Municipal Industrial Research Institute
3-4-41, Rokubancho, Atuta-ku, Nagoya-shi 456

(Received April 3, 1989)

The formation of calcium oxalate films on stainless steel from dilute aqueous solutions containing Ca^{2+} ions and dimethyl oxalate has been studied by measuring the precipitate rate of calcium oxalate in the solutions, and by the thermal analysis and the X-ray analysis of calcium oxalate in the films and of the precipitates in the solutions. It was found that the supersaturation of solutions was maintained during the film formation and the initiation of the film formation was not consistent with that of the precipitation of calcium oxalate. The solubility of calcium oxalate and the rate of the hydrolysis of dimethyl oxalate affected the degree of the supersaturation of calcium oxalate. The water content of crystallized calcium oxalate in the films was different from that of the precipitates in the solutions.

1. 緒 言

著者は水溶液中から難溶性化合物被膜を生成する方法を検討する目的で、すでに、シュウ酸ジメチルエステル(DMO)とカルシウムイオン含有水溶液中で微小電流によりステンレス鋼をカソード分極して、シュウ酸カルシウム被膜を生成¹⁾した。その生成機構として、シュウ酸カルシウムの過飽和状態に維持した溶液中において、カソード表面の pH 上昇により、溶解度が減少する結果、表面近傍の過飽和度が増大し、その結果、被膜成分が析出すると推定した。しかし、被膜生成中、溶液が過飽和状態に維持されていることを実験的に確認すること、被膜成分と溶液中の沈殿の析出条件が相違するならばその結晶形態も相違する可能性があるが、その結晶形態の検討等が十分でない。そこで、沈殿量の測定、熱分析、X線回折分析によりそれらを検討した。

2. 実 験

1) 沈殿量の測定

DMO と硝酸カルシウムの必要量を 0.2 dm^3 の純水に溶解し、 25°C に必要時間保持した後、デカンテーションにより上澄み液を除去し、残液の沈殿をろ紙(東洋ろ紙 NO. 5 C)でろ過し、純水で洗浄後、沈殿を 1000°C で 3 時間加熱後 CaO として秤量し、 CaC_2O_4 として計算し沈殿量とした。

2) 被膜生成

定電位法でステンレス鋼(SUS 304)に前報¹⁾と同様な方法で生成した。必要な場合は溶液調整時に硝酸で pH 調整した。

3) 熱分析, X線回折分析

示差熱分析装置, X線回折分析装置により TG 曲線, 回折パターンを測定した。

3. 結果及び検討

3.1 沈殿生成状況

過飽和状態とは溶解度以上の溶質を溶解している状態である。従って、過飽和溶液は溶質を必ずしも析出するとは限らない。しかし、溶質の析出を継続している溶液は過飽和状態であると推定される。従って、沈殿量が時間の経過に従って増加し、増加が継続されれば、その間過飽和状態が維持されていると推定される。

沈殿量の測定はろ過過程に時間を要するので、誤差を小さくする目的で、反応温度を 25°C とした。また、溶質が析出しやすい過飽和状態であるため、透明な上澄み部分をデカンテーションによりできるだけ多量除去した。

Fig. 1 に示す様に、反応開始後しばらくして沈殿生成を開始し、その後時間の経過に従って沈殿量は増大し、沈殿生成速度も時間の経過に従って増大する。カルシウムイオン濃度が増大するに従って、沈殿生成開始までの時間は短くなり、沈殿生成速度は増大する。 1.7 gdm^{-3} より高濃度でこの傾向は顕著となる。また、低濃度の場合、長時間経過後沈殿生成速度は急激に減少し、減少開始までの時間は低濃度程短いが、この点はカルシウムイオン消費による濃度減少のためと推定される。

この結果は、反応開始後シュウ酸カルシウムの生成で過飽和に達し、その後引き続き生成されるシュウ酸カルシウムにより、沈殿を生成しながら溶液は過飽和状態に維持され、シュウ酸カルシウム供給速度の減少に従い過飽和度も減少することを示す。

沈殿生成量の時間変化は前報¹⁾で示した DMO 加水

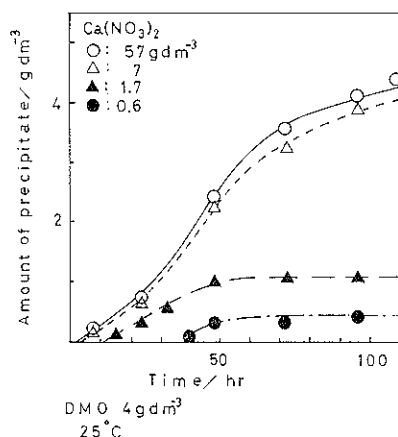


Fig. 1 Relation between amount of precipitate and time for solutions containing various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations.

分解によるシュウ酸生成量の時間変化と類似していて、pH 低下により溶解度が增大するが、溶解度は沈殿生成量に比較して小さく、沈殿生成速度はシュウ酸生成速度に律速されることを示す。従って、カルシウムイオン同一濃度では、沈殿生成速度の増大はシュウ酸カルシウムの供給速度の増大を示し、過飽和度も増大すると推定される。しかし、カルシウムイオン濃度が相違している場合、シュウ酸カルシウムの溶解度も相違するため、過飽和度の比較は沈殿生成速度だけでは決まらない。

沈殿の生成開始および沈殿生成速度はカルシウムイオン濃度、溶解度、過飽和度、シュウ酸の生成速度で決まるが、これらの間には相関関係があるので沈殿生成開始前と後に分けて影響を論じる必要がある。

沈殿生成開始までは硝酸の生成もなく、カルシウムイオン濃度差による pH の差はない。従って、pH 低下によるシュウ酸の生成速度の増大および溶解度の増大はないので、溶解度積の関係から、カルシウムイオン濃度が増大するほど溶解度は小さくなり、沈殿開始までの時間は短い。また、カルシウムイオン低濃度ほど溶解度が大きいことによる過飽和になりやすい効果も加わるため、沈殿生成開始までの時間の増大は、低濃度ほど著しい。従って、沈殿開始時点の過飽和度はカルシウムイオン濃度が増大するほど減少する。

沈殿開始後はシュウ酸カルシウム析出反応による硝酸の副生で、沈殿生成量が増大するほど pH の低下が大きくなる。pH 低下の効果として、溶解度の増加とそれによる過飽和溶液になりやすさあるいは酸の触媒作用による DMO 加水分解速度の増大がある。従って、カル

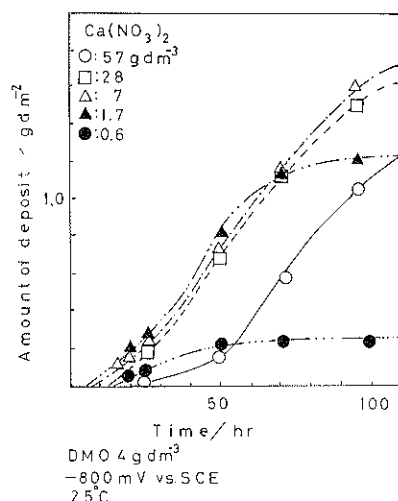


Fig. 2 Relation between amount of deposit and time for film formations from solutions containing various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations.

シウムイオン濃度が增大するほどシュウ酸の生成速度が大きくなり、沈殿生成速度も大きくなる。この結果は沈殿開始後、シュウ酸の生成速度増大と溶解度の増大により、カルシウムイオン濃度が增大するほど過飽和度の増大速度は大きくなる。

沈殿生成中、溶液は過飽和状態に維持されているが、沈殿生成速度の変化、カルシウムイオン濃度の影響から過飽和度は相違すると推定される。また、沈殿生成前と後では過飽和度の増大に対するカルシウムイオンの濃度の影響が逆である。従って、沈殿生成後、被膜生成できる過飽和度に最も速く達し、かつ、大きな過飽和度に維持できるカルシウムイオン濃度が存在することを示唆する。

3.2 沈殿生成速度と被膜生成速度の比較

Fig. 2 に示すように、カルシウムイオン濃度が 1.7 gdm^{-3} の場合、被膜生成開始までの時間は短く、かつその後の被膜生成速度も大きい。それより高濃度でも低濃度でも被膜生成開始までの時間は長くなり、被膜生成速度も小さくなる。

この結果は被膜生成開始と沈殿生成開始は一致せず、溶液中で生成した微粒子がカソード表面に移動し、被膜生成するという機構により被膜生成するのではないことを示す。また、沈殿生成時点での過飽和度は被膜生成できる程十分大きくなく、沈殿生成後、被膜生成できる過飽和度に達することを示す。従って前述した様に、過飽和度を最も大きく維持できるカルシウムイオン濃度が存在し、その濃度で被膜生成開始までの時間は最も短く、かつ、その後の被膜生成速度も最大となると推定される。この結果は被膜生成速度が過飽和度により律速されることを示す。詳細には被膜生成開始と被膜生成速度に分けて検討する必要がある。

被膜生成開始: Fig. 1 と Fig. 2 を比較すると、カルシウムイオン濃度が大きい場合、沈殿生成開始より遅れて被膜生成を開始し、濃度の増大に従って遅れは大きくなる。この点については、沈殿生成開始時点で溶液は飽和あるいは過飽和に達するが、前述した様にカルシウムイオン高濃度ほど過飽和度は小さい。従って、高濃度の場合、沈殿生成時点では被膜生成出来るほど十分過飽和度は大きくなく、時間の経過に従って pH が低下した後、被膜生成できる過飽和度になり被膜生成を開始する。一方、低濃度の場合、沈殿生成時点で溶液の過飽和度は大きく、被膜生成できる過飽和度に短時間で達すると推定される。

被膜生成速度: カルシウムイオン濃度が相違する場合、溶解度積による溶解度の差で被膜生成開始直後の被膜生成速度は差を生ずるが、それ以後は沈殿反応の結果

生ずる pH 低下速度の差により変化する。被膜生成開始後、カルシウムイオン低濃度の場合、溶解度が大きいいため沈殿生成速度が小さく pH の低下速度も小さい。そのため、DMO 加水分解速度の増大が小さく、被膜生成速度の増大も小さくとなると推定される。従って、硝酸カルシウム 57 gdm^{-3} の高濃度の場合でも被膜生成開始後、短時間は溶解度が小さいため被膜生成速度は小さいが、低濃度に比べて沈殿生成速度が大きいいため pH 低下速度が大きく、被膜生成速度は 50 時間経過後増大する。また、カルシウムイオン低濃度の場合、長時間経過後沈殿生成速度は急激に減少したが、被膜生成速度も低下する。これは前述した様に、過飽和度の低下によると推定される。

沈殿生成中、溶液は飽和あるいは過飽和に維持されているが過飽和度には相違があり、沈殿生成速度と被膜生成速度とは一致しない。この結果は被膜生成速度が過飽和度に律速されることを示し、溶解度が大きくシュウ酸の生成速度が大きい溶液の場合、過飽和度が大きくなりその結果被膜生成速度が大きくなると推定される。この点についてはエタノールを添加した場合、シュウ酸カルシウムの溶解度は減少すると推定されるので、エタノールを添加した場合あるいは pH を調整してシュウ酸カルシウムの溶解度を増大させた場合の被膜生成速度への影響を検討すれば明らかになる。

3.3 被膜生成速度へのエタノール添加の影響

Fig. 3 に示す様に、エタノール添加濃度が增大すると被膜生成開始までの時間が長くなり、被膜生成速度も

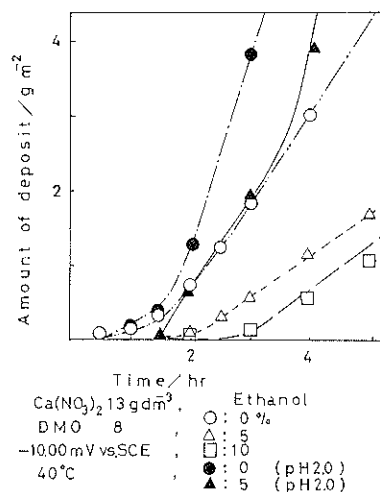


Fig. 3 Relation between amount of deposit and time for film formations from solutions containing various ethanol concentrations.

小さくなる。この点はカルシウムイオン高濃度の場合の影響と一致し、溶解度減少により過飽和溶液になりにくくなるためと推定され、被膜生成速度への溶解度の影響を示す。

溶液調製時点で pH を低下させた場合、被膜生成開始までの時間は短くなり被膜生成速度は増大する。エタノールを添加した場合でも、pH 調整しない場合に比べ被膜生成開始までの時間は短くなり、被膜生成速度は増大する。

この結果は、pH 低下により DMO 加水分解速度が増大し、溶解度も増大するため過飽和溶液になりやすくなると推定される。この点は、カルシウムイオン濃度が増大した場合被膜生成速度が減少するが、しかし、pH 低下により被膜生成速度が増大することが確認でき、DOM 加水分解速度と溶解度への pH の影響を示す。また、この点は前報¹⁾で酢酸カルシウムを使用した場合、被膜生成速度が極めて小さい。しかし、pH を低下させた場合、被膜生成開始までの時間は短くなり被膜生成速度は増大するが、その場合と同様な結果で、その場合の同様な推定を確認できた。

溶解度が大きく、シュウ酸の生成速度が大きな溶液は過飽和度が大きくなり、大きな被膜生成速度を示す。

3.4 沈殿と被膜の熱分析

被膜と被膜生成中、溶液中に生成する沈殿を比較すると、Fig. 4 に示す様に、代表的な被膜は 80-100°C に重量減少を示す他は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同一 TG 曲線を示

し、沈殿物は 80-100°C にわずかに重量減少を示す他は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同一 TG 曲線を示す。また、被膜を 100°C に加熱した場合、80-100°C の重量減少を示す部分が脱離すると推定されるが、100°C に加熱した被膜は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同一の TG 曲線を示す。従って CaC_2O_4 の TG 曲線と比較すると 80-100, 130-160°C での重量減少は H_2O の脱離と推定される。また、重量減少の割合から被膜は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ であり、沈殿は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主成分とし、3 水和物が混入すると推定される。

Table 1 に示す様に、Fig. 4 の 80-100, 130-160°C の重量減少割合はカルシウムイオン同一濃度の溶液でも調製からの経過時間により変化するが、いずれの場合も

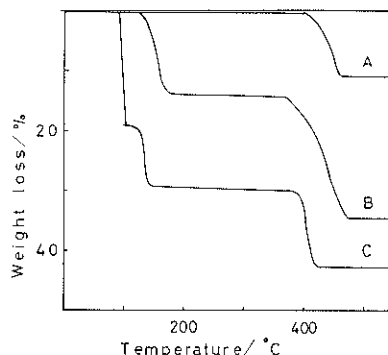


Fig. 4 TG curves of films or precipitate. A: CaC_2O_4 , B: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; precipitate; film heated at 100°C, C: film.

Table 1 Weight loss of films and precipitates for solutions containing various $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ concentrations at 80-100°C and 130-160°C presented in Fig. 4. Solution temperature was 25°C.

DMO (gdm^{-3})	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (gdm^{-3})	Time* (hr)	Film		Precipitate	
			80-100 (%)	130-160 (%)	80-100 (%)	130-160 (%)
4	7	0-24	18.5	9.5	0	12.0
		24-48	18.5	9.5	5.6	11.7
		48-72	18.5	9.5	10.5	10.0
4	57	0-72	8.5	11.2	2.0	16.4
		72-92	16.5	9.5	15.0	10.0
4	28	0-24	11.5	9.8	0	12.5
		24-48	18.2	9.5	7.5	12.5
4	1.7	0-24	16.7	10.0	4.2	12.8
		24-48	18.5	9.5	5.5	11.7
		48-72	15.8	9.2	0	12.5
4	0.6	0-90	19.0	9.5	0.5	12.0
4	0.4	0-90	9.5	10.0	0.5	12.8
4	0.2	0-90	3.0	12.0	0	12.0
4	0.1	0-90	0	12.0	0	12.0

* Elapsed time from the preparation of solutions.

被膜と沈殿の重量減少の割合は相違していて、被膜はほとんどの場合、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であり、沈殿は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主成分として、3水和物も混入すると推定できる。この点は被膜生成機構が溶液中で生成した微粒子が表面に移動し、電着する機構より、表面での溶解度の減少により析出する機構の寄与が大きいことを示す。この結果により前報の推定を確認できた。また、溶液の過飽和度が増加するため、混合した析出物となると推定される。

Fig. 2 の被膜生成速度和被膜の重量減少の割合を経過ごとに比較すると、被膜生成速度が大きい場合は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の重量減少に類似し、カルシウムイオン濃度が 57 gdm^{-3} の高濃度の 0-70 hr あるいは 0.4 gdm^{-3} 以下の希薄な場合、被膜生成速度は小さいが、その場合に示される様に、被膜生成速度が小さくなる場合だけ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の重量減少割合に類似する。

沈殿の重量減少は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の重量減少に類似しているが、被膜生成速度が大きい時間の場合は 80-100°C の重量減少も示し、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ も混入すると推定される。

これらの点は被膜生成速度が大きく過飽和度が高い場合、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の割合が大きくなり、被膜生成速度が小さくなり、過飽和度が減少すると、 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が主成分となることを示す。この結果は被膜生成速度の律速段階が過飽和度であることを示し、カソード表面が溶液中より過飽和度が高いことを示し、表面近傍で溶解度の減少により過飽和度が增大して被膜成分が析出することを示す。

3.5 X線解析による被膜の検討

100°C に加熱した被膜は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同一の TG

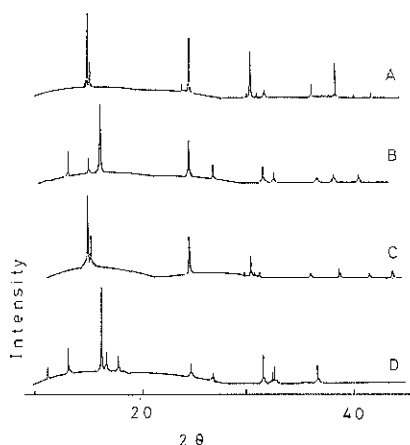


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of films and precipitate. A: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, B: precipitate, C: film heated at 100°C, D: film.

曲線を示す点から、被膜は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であると推定したが、この点を検討した。

Fig. 5 に示す様に、沈殿の X 線回折パターンは $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主成分とし、被膜と同じ結晶も混入していることを示す。被膜のパターンは沈殿のパターンと相違しているが、100°C で加熱した場合は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同じパターンを示す。この点は 100°C で加熱すると Fig. 4 の 80-100°C の温度で H_2O が脱離して $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に変化したと推定される。従って、沈殿、被膜ともに水和数が相違したシュウ酸カルシウムであると推定される。

4. ま と め

被膜生成中、溶液は過飽和状態に維持されていて、沈殿生成開始と被膜生成開始は一致しないことが、沈殿生成速度と被膜生成速度の関係より確認された。被膜生成速度は過飽和度により律速される。従って、被膜生成開始には十分大きな過飽和度が必要である。この点はカルシウムイオン濃度を変化させたり、エタノール添加により、シュウ酸カルシウムの溶解度を変化させた場合の被膜生成速度変化からも確認された。

DMO の加水分解速度の増大によっても過飽和度が増大し、被膜生成速度が増大することが、pH を変化させた場合の被膜生成速度から確認された。

沈殿と被膜はいずれも水和数の相違したシュウ酸カルシウムであり、被膜は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、沈殿は $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主成分とし、被膜生成速度が大きいほど $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の割合が大きくなることが熱分析と X 線解析から確認された。従って、沈殿と被膜は生成過程を異にし、溶液中より、カソード近傍の方が過飽和度が大きくなると推定される。

溶液中で生成した微粒子が電着する機構の被膜生成機構への寄与は小さく、シュウ酸カルシウムを過飽和状態に維持した溶液中で、カソード表面の pH の上昇により溶解度が減少する結果、表面近傍の過飽和度が増大して被膜成分が析出する。従って、溶液の過飽和度が増大するほど被膜生成速度は増大する。過飽和度はシュウ酸カルシウムの生成速度と溶解度に依存し、それらは pH と試薬濃度に依存する。これらの結果は前報¹⁾の結果あるいは Co-Mn 複酸化被膜生成機構²⁻³⁾の結果と一致する。

文 献

- 1) 梶田勉: 表面科学 10, 181 (1989).
- 2) 梶田勉: 表面科学 9, 378 (1988).
- 3) 梶田勉: 表面科学 10, 52 (1989).