λ -MnO₂ 表面水酸基のナトリウムイオン交換吸着特性

田中 暁生*, 田村 紘基, 吉川 信一

北海道大学大学院工学研究科機能材料化学講座 (〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

Ion Exchange Properties of Surface Hydroxyl Groups on λ -MnO₂ for Sodium Ion Adsorption

Akio TANAKA,* Hiroki TAMURA, and Shinichi KIKKAWA

Laboratory of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan)

Received May 15, 2000 ; Accepted July 14, 2000

Lambda-MnO₂ has the ability to incorporate Li⁺ ions in solution selectively into its lattice vacancies, and can be applied as a sensor material for Li⁺ ions and as an agent for recovering Li⁺ ions from seawater. The surface of λ -MnO₂ in water is hydroxylated, and ion exchange reactions at surface hydroxyl groups may bring other ions into the recovered Li⁺ ions. The amount of Na⁺ ions adsorbed by exchanges with surface hydroxyl protons was measured by titration in NaNO₃ solutions, and modeled by considering reaction stoichiometry and equilibrium conditions with the Frumkin equation. The model equations reproduce the measured data, and can be used to estimate the amount of Na⁺ ions contaminating the recovered Li⁺ ions. A method for reducing the contamination due to adsorbed Na⁺ is proposed.

Key Words : λ -MnO₂, Surface Hydroxyl Group, Ion Exchange Reaction, Contamination

1 緒 言

スピネル型酸化物である Li_xMn₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1) は, リチウムイオンの拡散チャンネルとリチウムイオンを収容するサイトを持ち, 格子構造を保持したままリチウムイオンを格子位置に出し入れする¹⁾. その際, マンガンイオンの価数は, 電荷補償のため x=1 の時の +3.5 価から x=0 の時の +4 価の間で変化する. +4 価のマンガンイオンとリチウム空格子からなる x=0 の酸化物 □Mn₂O₄ (□: 空孔) は λ -MnO₂ と呼ばれ, リチウムイオンを選択的に結晶格子位置に取り込む特性²⁻⁵⁾を利用して, リチウムイオンセンサー材料および海水中的のリチウムイオンの回収剤として応用が検討されている⁶⁻¹³⁾.

水溶液中において金属酸化物表面は水分子の解離吸着により水酸化し, 表面水酸基の酸塩基解離により溶液から陰陽イオンを交換吸着する¹⁴⁻¹⁸⁾. 著者らは, 前報において λ -MnO₂ も他の金属酸化物と同程度の表面水酸基密度 (1.46 × 10⁻⁵ mol m⁻²) を持つことを明らかにした^{19,20)}. 表面水酸基によるイオン交換反応は選択性が小さく, 海水中的の種々のイオンが回収リチウムイオンに混入することになるものと考えられる.

本研究では, 酸塩基滴定法により λ -MnO₂ の表面水酸基のナトリウムイオン交換吸着挙動を検討した. ナトリウムイオン吸着は表面水酸基プロトンとの交換反応^{21,22)}によるもので, 吸着量は pH とともに増加すること, 反応の進行と共に吸着量は質量作用則から予測される吸着量より低下し, 差が

拡大していくことがわかった. その原因として, 固液界面の電荷分離による界面電位差の発生やプロトンよりサイズの大きなナトリウムイオンが表面サイトを占めることによる立体障害などが考えられた. これらの影響を一般的に表せる Frumkin 式を用いて反応をモデル化し, データへの当てはめによってモデルパラメータを決定した. モデル計算によって λ -MnO₂ への海水からのナトリウムイオン吸着量が推定でき, 回収されたりチウムイオンへのナトリウムイオン混入の程度を見積もることができる.

2 実 験

2.1 λ -MnO₂ の調製

炭酸リチウム (関東化学, 特級) と三二酸化マンガン (添川理化学, 99.9%) を Li : Mn = 1 : 2 (モル比) で混合し, 850℃ で 12 時間焼成したのち粉碎する工程を 5 回繰り返し, 次式の反応によりスピネル型リチウムマンガン酸化物 (LiMn₂O₄) を調製した.

LiMn₂O₄ を 1 mol dm⁻³ 硝酸溶液に浸漬し, (2) 式にしたがってリチウムイオンを除去し, この操作を 2 回繰り返して λ -MnO₂ を得た.

Fig. 1 Apparatus for titration.

得られた試料は蒸留水で十分に洗浄した後、110℃で12時間乾燥して物理吸着水を除き、シリカゲルデシケータ中に保存した。

2.2 λ-MnO₂ 試料懸濁溶液の酸塩基滴定

λ-MnO₂ 試料懸濁溶液の酸塩基滴定には Fig. 1 の実験装置を用いた。窒素雰囲気中 200 cm³ の 0.1 mol dm⁻³ の NaNO₃ 支持電解質溶液中に λ-MnO₂ を 15 および 45 g dm⁻³ の濃度で懸濁した。これに 0.1 mol dm⁻³ の硝酸を 4 cm³ 加えて溶液を酸性とし、0.1 mol dm⁻³ の NaOH 標準液 (f=0.6178) を 0.1 cm³ ずつ滴下した。一回の滴下につき、1 時間当たりの pH 変化が 0.01 以下になったとき平衡に達したものとした。

3 結果と考察

3.1 試料の特性

λ-MnO₂ 試料について前報^{19,20)}で求めた組成、BET 比表面積 (S_{BET})、および表面水酸基密度 (N_s) を Table 1 に示す。λ-MnO₂ 試料の組成式は $\text{Li}_{0.02}\text{Mn}_{2.005}\text{O}_4$ で、ほぼ二酸化マンガンの組成となっていることがわかる。Saïdi らは希硝酸を用いて $\text{Li}_{0.16}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を、硝酸より強い酸化剤である過硫酸アンモニウムを用いて $\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_2\text{O}_4$ を得た²³⁾。本研究で調製した λ-MnO₂ 試料では Saïdi らの試料より多くのリチウムイオンが除去されているが、これは硝酸による酸洗いを 2 度繰り返したためと考えられる。Table 1 に γ 型二酸化マンガンである国際共通試料 (IC1, 12, 22) のキャラクターゼーション結果^{21,24)}も示す。λ-MnO₂ の比表面積は 7.65 m² g⁻¹ であって、IC1, 12 および 22 とくらべ非常に小さい。これは、850℃ で焼成する工程を 5 回繰り返すことにより、

粒子が焼結したためと考えられる。本研究で用いた λ-MnO₂ 試料について粒子径の調整は行っていないが、前報¹⁹⁾の SEM 写真によれば粒子は一辺 1 μm 程度の立方体である。λ-MnO₂ 粒子の密度を 5.03 g cm⁻³ と仮定して²⁵⁾比表面積を求めると 1.2 m² g⁻¹ となり、BET 法による測定値はこれより大きい。これは粒子内部に微細孔が発達しているためと考えられ、SEM 写真では粒子表面にクラックが認められた。γ 型二酸化マンガン (IC1, 12, 22) は 43.0 から 80.0 m² g⁻¹ の大きな比表面積を持ち、小沢は小孔、割れ、欠陥が発達しているためとしている²⁶⁾。これらのマンガン酸化物試料の組成分析から λ-MnO₂ のマンガンイオンの価数は +3.98 で γ 型 (+3.96 価) とほぼ同じであった。λ-MnO₂ の表面水酸基密度 N_s は 1.46×10^{-5} mol m⁻² で、γ-MnO₂ 国際共通試料の $2.25 \sim 2.41 \times 10^{-5}$ mol m⁻² に比べ、値は若干小さいがオーダーは同一である。

3.2 ナトリウムイオン交換吸着量

Fig. 2 の λ-MnO₂ 懸濁液の滴定曲線 (A) (○, △) はブランクの曲線 (B) より右方向にずれ、同一 pH 値でより多量の水酸化ナトリウムが消費されたことを示す。さらに、λ-MnO₂ 懸濁濃度が大きいほどずれが大きい。酸化物表面は水分子の解離吸着により二層の水酸基を形成し、水溶液との界面第一層の水酸基は隣接金属イオンの数が少なく、電子密度が高いため塩基、第二層の水酸基は多数の金属イオンと隣接し、電子密度が低い酸としての性質を示すものとされている²⁷⁾。λ-MnO₂ 懸濁液の滴定曲線がブランク曲線より右方向へずれたことは、酸型表面水酸基 $\equiv\text{MnOH(a)}$ から、次式のようにナトリウムイオンとの交換によりプロトンが遊離したため^{21,22)}と考えられる。

ここで、 $\equiv\text{MnO}^- \cdot \text{Na}^+$ は、固体表面の負電荷サイトに液相のナトリウムイオンが吸着した状態を表す。酸型表面水酸基 $\equiv\text{MnOH(a)}$ は負電荷サイト $\equiv\text{MnO}^-$ にプロトン H^+ が共有結合したもので、低 pH では酸解離しないため電荷をもたない。pH の増加と共に上記のようにプロトンが遊離するが、このとき電気泳動度の測定から固相が負の電荷をもつこと²⁸⁾、同時に化学分析からナトリウムイオンが吸着し、同一量のプロトンが遊離すること²⁹⁾が示された。これらの事実から、吸

Fig. 2 Titration curves for 0.1 mol dm⁻³ NaNO₃ - 0.001 mol dm⁻³ HNO₃ solution (A) with and (B) without λ-MnO₂: λ-MnO₂; 15(○), 45(△) g dm⁻³.

Table 1 Specific surface area S_{BET} , hydroxyl site density N_s , and composition of manganese oxide samples.

	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$N_s/10^5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Formula
λ-MnO ₂	7.65	1.46	$\text{Li}_{0.02}\text{Mn}_{2.005}\text{O}_4$
γ-MnO ₂ -IC1	43.0	2.25	$\text{Mn}_{2.020}\text{O}_4$
γ-MnO ₂ -IC12	80.0	2.35	$\text{Mn}_{2.020}\text{O}_4$
γ-MnO ₂ -IC22	45.1	2.41	—

着ナトリウムイオンはその正電荷を固相に供与せず、溶液相に位置して負電荷サイトと電気二重層を形成しているのものと結論できる(非特異的静電吸着)。懸濁液とブランクの水酸化ナトリウム滴下量の差を Δx (mol) とすると、式(4)の化学量論から明かなように Δx はプロトンの遊離量 n (H^+_{rel}) に等しく、さらにナトリウムイオン吸着量に等しい。すなわち

$$\Delta x = n(H^+_{rel}) = [\equiv MnO^- \cdot Na^+] \cdot S \quad (5)$$

ここで、 $[\equiv MnO^- \cdot Na^+]$ は λ - MnO_2 単位面積あたりのナトリウムイオン吸着量 ($mol\ m^{-2}$) であり、 S は λ - MnO_2 の表面積である。 λ - MnO_2 表面では同時に塩基型表面水酸基サイトにより陰イオン交換も起こるが、その交換量は pH の増加とともに減少するので、 $pH > 4.0$ では事実上(4)式の反応だけが起こるものと見なせる。

滴定曲線から、(5)式の関係を用いて吸着ナトリウムイオンの表面密度 $[\equiv MnO^- \cdot Na^+]$ を求め、pH に対してプロットした (Fig. 3)。異なる試料量で得た結果は試料 $1\ m^2$ 当たりに換算すれば同一となり、ナトリウムイオン吸着密度は pH とともに増加することが分かる。

ここで、表面水酸基は中性の水分子から生成するので、酸型と塩基型サイトの比は 1:1 であり、この量比は酸および塩基の試薬と表面水酸基の反応により実験的に確かめられている³⁰⁾。したがって酸型表面水酸基サイトにおける物質収支式は次のようになる。

$$N_s/2 = [\equiv MnOH(a)] + [\equiv MnO^- \cdot Na^+] \quad (6)$$

λ - MnO_2 表面水酸基におけるナトリウムイオンの交換吸着反応(4)式に対し、質量作用則を適用すれば次のようになる。

$$K = \frac{[\equiv MnO^- \cdot Na^+][H^+]}{[\equiv MnOH(a)][Na^+]} \quad (7)$$

ここで、 $[Na^+]$ は初期濃度が吸着濃度に比べ大過剰なので一定とおくことができ、 $[Na^+] = 0.1\ mol\ dm^{-3}$ 。 K が後述の固有平衡定数 K° の値と等しいものとして $K = 10^{-3.20}$ とおき、pH の関数として $[\equiv MnO^- \cdot Na^+]$ を計算すると、

Fig. 3 Relationship between the surface density of adsorbed sodium ions on λ - MnO_2 and pH: λ - MnO_2 ; 15($\circ$), 45($\triangle$) $g\ dm^{-3}$, broken line; calculations with the mass action law.

Fig. 3 の破線となる。実測データ点はこれに比べ pH に対する増加が緩やかで、吸着反応の進行と共に吸着量は質量作用則による計算値よりも小さくなり、そのずれが拡大していくことがわかる。

3.3 ナトリウムイオン交換吸着平衡

酸型表面水酸基サイトの表面被覆率 θ は(8)式のように定義できる。

$$\theta = \frac{[\equiv MnO^- \cdot Na^+]}{[\equiv MnOH(a)] + [\equiv MnO^- \cdot Na^+]} \\ = \frac{[\equiv MnO^- \cdot Na^+]}{N_s/2} \quad (8)$$

(5), (6) および (7) 式を用いて各実測データ点に対応する K の値を求め、 K の対数を(8)式から得られる表面被覆率 θ に対してプロットした (Fig. 4)。 K は θ の増加とともに減少し、これは濃度商 K を一定とおいたとき実測の吸着量が K からの計算値より小さくなったこと (Fig. 3) に対応する。吸着反応の進行に伴い濃度商 K が減少する原因として、まず静電的效果が考えられる。低 pH で水酸基プロトンの解離が起きない時、表面水酸基 $\equiv MnOH(a)$ はゼロ電荷で何ら静電効果は生じない。しかし、表面水酸基のプロトンが解離すると負電荷サイト $\equiv MnO^-$ が生成し、これに液相からナトリウムイオンが静電吸着して電気二重層が形成される。この固液界面の電荷分離のために電位差が発生し、濃度商が定数にならないものと考えられる。また非静電的要因としては、共有結合により固相と結合している水酸基プロトンがサイズの大きいナトリウムイオンと置換するため、立体障害が生じることも考えられる。

ナトリウムイオン交換吸着反応が、このように静電効果あるいは立体障害の影響を受けるため、Gibbs 自由エネルギー変化 ΔG が次式で表されるものと仮定する。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K + f \cdot \theta \quad (9)$$

ここで、 ΔG° は Gibbs の標準自由エネルギー変化、 R は気体定数、 T は絶対温度、 f は比例定数である。平衡状態では $\Delta G = 0$ であり、(9)式を整理すると

$$\frac{-(\Delta G^\circ + f \cdot \theta)}{RT} = \ln K \quad (10)$$

Fig. 4 Relationship between concentration quotient(K) and coverage(θ): λ - MnO_2 ; 15($\circ$), 45($\triangle$) $g\ dm^{-3}$.

ここで、 $-\Delta G^\circ/RT$ は被覆率 $\theta=0$ のときの $\ln K$ で、これを $\ln K^\circ$ とおき、 f/RT を A として (10) 式を整理すると次のようになる。

$$K = K^\circ \exp(-A\theta) \quad (11)$$

ここで、 K° は固有平衡定数、 A は吸着イオン間の相互作用を示す定数であり、この式は Frumkin 式とよばれる³¹⁾。

この式の両辺の対数をとると

$$\log K = \log K^\circ - A \cdot \theta \log e \quad (12)$$

e は自然対数の底で、この式は $\log K$ が θ に対して直線的に減少する Fig. 4 の結果を説明しており、多くの系のイオン吸着平衡に当てはまることが知られている^{21, 22, 32-40)}。

Fig. 4 の直線の切片から K° 、傾きから A の値を求めた (Table 2)。得られた定数値から $[\equiv \text{MnO}^- \cdot \text{Na}^+]$ を計算すると Fig. 3 の実線となり、実測の交換挙動をよく再現する。

本研究の $\lambda\text{-MnO}_2$ 試料の K° 、 A 値を $\gamma\text{-MnO}_2$ 国際共通試料 IC1, 12 および 22 の値と比較すると (Table 2)、 K° 値は $\lambda\text{-MnO}_2$ がもっとも大きい、 A 値は $\lambda\text{-MnO}_2$ と $\gamma\text{-MnO}_2$ とで差はない。

3. 4 回収リチウムイオンへのナトリウムイオンの混入

宮井らの報告では、pH 8 に調整した海水から $\lambda\text{-MnO}_2$ 1 g あたり 4.4 mg のリチウムイオンが回収され、このとき 7.0 mg のナトリウムイオンが混入した¹²⁾。海水のナトリウムイオン濃度⁴¹⁾ 0.48 mol dm^{-3} を (7), (8), (11) 式に代入しナトリウムイオン吸着密度を求めると、 $2.80 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ となり、宮井らの $\lambda\text{-MnO}_2$ 試料 (比表面積約 $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) では 1 g あたり約 2 mg のナトリウムイオンを吸着することになる。この計算結果は、海水と本実験溶液の組成の違いを考えれば、海水での実測値を十分説明できるもので、ナトリウムイオンの混入は表面水酸基への吸着によるものと結論できる。このモデル式は種々異なる pH 条件下での混入量の推定に用いうるであろう。

$\lambda\text{-MnO}_2$ による海水からのリチウムイオンとナトリウムイオンの回収量を比較すると、リチウムイオンは 0.17 mg dm^{-3} ($2.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) の濃度⁴¹⁾ から 4.4 mg ($6.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$)、ナトリウムイオンは 11500 mg dm^{-3} (0.48 mol dm^{-3}) から 7.0 mg ($3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$) 回収された。同一濃度で比較すれば、両者には 43000 倍の差があり、表面水酸基のナトリウムイオン吸着力は格子空孔のリチウムイオン取り込み能力よりはるかに小さい事がわかる。海水からリチウムイオンを取り込みナトリウムイオンを吸着した $\lambda\text{-MnO}_2$ を新しい酸溶液に浸漬してイオンを溶離すれば、溶離液中のリチウムイオンに対するナトリウムイオンの割合は海水中よりはるかに小さくなる。したがって、この溶離液を中和して再び

回収処理することにより、ナトリウムイオンの混入を極めてわずかにすることができるものと考えられる。

なお、格子空孔に取り込まれたリチウムイオンを酸溶液で溶離するとき、(2) 式のように酸化物中のマンガン (III) イオンが不均化分解するため回収液にマンガン (II) イオンが混入する。これはリチウムイオンとの価数の違いを利用してイオン交換法で分離するか、またはマンガン (II) イオンを酸化してマンガン (III) あるいはマンガン (IV) の酸化物として沈殿することにより分離できる。

文 献

- 1) 芳尾真幸, 小沢昭弥, リチウムイオン二次電池, 日刊工業新聞社, p.5 (1996).
- 2) 妹尾 学, 阿部光雄, 鈴木喬編, イオン交換体, 講談社, p. 249 (1991).
- 3) 鈴木 喬, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **64**, 342 (1996).
- 4) 馮 旗, 加納博文, 大井健太, 日本イオン交換学会誌, **8**, 102 (1997).
- 5) 大井健太, ニュースレター (日本化学会コロイドおよび界面化学部会), **23**, 6 (1998).
- 6) 加納博文, 馮 旗, 大井健太, 日本イオン交換学会誌, **8**, 166 (1997).
- 7) K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, *Separation Science and Technol.*, **21**, 755 (1986).
- 8) K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, *Separation Science and Technol.*, **22**, 1779 (1987).
- 9) K. Ooi, Y. Miyai, and S. Katoh, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **5**, 561 (1987).
- 10) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 407 (1988).
- 11) Y. Miyai, K. Ooi, and S. Katoh, *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 535 (1989).
- 12) 宮井良孝, 大井健太, 加納博文, 馮 旗, 加藤俊作, 四国工業技術研究所研究報告, 第28号 (1996).
- 13) 加藤俊作, 宮井良孝, 大井健太, 化学と工業, **42**, 1787 (1998).
- 14) W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, p.520 (1996).
- 15) J. Drever, *The Geochemistry of Natural Waters*, Academic Press, Upper Saddle River, NJ, p.92 (1997).
- 16) D. Sparks, *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego, CA, p.100 (1995).
- 17) D. A. Dzombak and F. M. M. Morel, *Surface Complexation Modeling*, John Wiley & Sons, New York, p.48 (1990).
- 18) W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, New York, p.14 (1992).
- 19) 田中暁生, 田村紘基, 古市隆三郎, *Electrochemistry*, **67**, 974 (1999).
- 20) H. Tamura, A. Tanaka, K. Mita, and R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 225 (1999).
- 21) H. Tamura, T. Oda, M. Nagayama, and R. Furuichi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2782 (1989).
- 22) H. Tamura, N. Katayama, and R. Furuichi, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1198 (1996).
- 23) M. Y. Saidi, J. Barker, and R. Koksang, *Electrochim. Acta*, **41**, 199 (1996).
- 24) 田村紘基, 満田匡彦, 永山政一, 電気化学 (presently *Electrochemistry*), **54**, 250 (1986).
- 25) 大木通則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編集, 化学辞典,

Table 2 Values of K° and A for manganese oxide samples at ionic strength 0.1 mol dm^{-3} (NaNO_3) and 25°C .

	$\log K^\circ$	$\log A$
$\lambda\text{-MnO}_2$	-3.20	1.52
$\gamma\text{-MnO}_2\text{-IC1}$	-3.98	1.35
$\gamma\text{-MnO}_2\text{-IC12}$	-4.25	1.47
$\gamma\text{-MnO}_2\text{-IC22}$	-5.11	1.57

- 東京化学同人, p.534 (1994).
- 26) A. Kozawa, *Prog. Batteries Solar Cells*, **7**, 327 (1988).
- 27) P. Schindler, *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*, (Eds. M. A. Anderson and A. J. Rubin), Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, p.2 (1981).
- 28) P. Loganathan, R. G. Burau, and D. W. Fuerstenau, *Soil Sci. Am. J.*, **41**, 57 (1977).
- 29) B. Gohsh, S. N. Chakravarty, and M. L. Kundu, *J. Indian Chem. Soc.*, **28**, 319 (1951).
- 30) H. P. Boehm, *Discuss. Faraday Soc.*, **52**, 264 (1971).
- 31) E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry*, Addison-Wesley, Reading, MA, p.82 (1975).
- 32) J. Drever, *The Geochemistry of Natural Waters*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, p.96 (1997).
- 33) W. Stumm, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, John Wiley & Sons, New York, p.17 (1992).
- 34) W. Stumm and J. J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, p.536 (1996).
- 35) H. Tamura, E. Matijević, and L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.*, **92**, 303 (1983).
- 36) H. Tamura, T. Oda, and R. Furuichi, *Anal. Chim. Acta*, **244**, 275 (1991).
- 37) H. Tamura, M. Kudo, and R. Furuichi, *Anal. Chim. Acta*, **271**, 305 (1993).
- 38) H. Tamura, N. Katayama, and R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 192 (1997).
- 39) H. Tamura and R. Furuichi, *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 241 (1997).
- 40) H. Tamura, M. Kudo, and R. Furuichi, *Reactive & Functional Polymers*, **38**, 177 (1998).
- 41) 日本海水学会 (編), 海水資源の利用, 東京, p.85 (1981).