Fe³⁺-Ni²⁺ 系の共沈現象に対するアルカリ添加の影響

滕 永紅・武田真一・米本善則・田里伊佐雄

岡山大学工学部精密応用化学科, 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

The Effect of Added Alkali on the Coprecipitation in Fe³⁺-Ni²⁺ System

Yonghong TENG, Shin-ichi TAKEDA, Yoshinori YONEMOTO and Isao TARI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi 700

[Received April 8, 1994; Accepted August 30, 1994]

Comparing titration curves for Ni(NO₃)₂-HNO₃ system with those for Fe(NO₃)₃-Ni(NO₃)₂-HNO₃ system, it was found that chemical reaction forming the double Fe³⁺-Ni²⁺ oxides occurred in the coprecipitation. Crystalline products in the aged precipitates were identified by the X-ray powder diffraction method and FT-IR spectroscopy. The proportions of crystalline NiFe₂O₄ and iron oxides in the obtained precipitates were also determined by the Schwertmann technique. Only NiFe₂O₄ was formed in the OH/M ratio ranging from 3.20 to 3.90 irrespective of the amount of Ni²⁺. In the OH/M ratio below 3.20 and above 3.90, iron oxides were formed besides NiFe₂O₄.

Key-words: Double metal oxide, Synthesis, Potentiometric titration, Coprecipitation, NiFe₂O₄

1. 緒 言

2 種類の金属イオンを含む複酸化物の調製法として、共沈現象を利用した方法がある。共沈は化学的性質のいくぶん似た溶質が共存する溶液から、ある物質を沈殿させるときに、単独であれば沈殿しないはずの成分がほかの物質と同時に沈殿して主沈殿物の中に包蔵される現象¹⁾としてよく知られている。

共沈現象を利用した合成法の特長は原料粒子の段階で微細構造が制御でき、均一組成のものが得られることにある。例えば鉄を含む複酸化物としてよく知られているフェライトを調製する方法として、(1)Fe³⁺ と二価金属イオン Me²⁺ (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ など) を含んだ混合溶液を中和し、共沈物を得て、フェライトの結晶を発達させる方法と、(2)Fe²⁺ と Me²⁺ の混合溶液を中和し、併せて Fe²⁺ の酸化反応を起こさせ、フェライトの結晶を得る方法^{2),3)}に分けられる。共沈を支配する重要な因子として、Fe³⁺ (あるいは Fe²⁺) や Me²⁺ の濃度、Fe³⁺ (あるいは Fe²⁺) と Me²⁺ の比率、反応温度及び熟成時間⁴⁾、また pH が検討されている⁵⁾。Ilie ら^{6),7)}は、湿式法によるフェライトの合成では、溶液 pH を一定の値に保つことが実験条件の中で欠くことのできない因子であると述べている。つまり共沈現象には多くの因子が関係し、複雑である。湿式法による複酸化物の調製に対する共沈法の重要性を考慮すると、共沈現象についてより明白にすることが必要であ

る。また、併せて共沈物が結晶化する過程を明らかにすることも重要である。

本研究では、共沈現象の本質が 2 種類の金属イオン間の化学反応にあると考え、Fe(NO₃)₃-Ni(NO₃)₂-HNO₃ 混合溶液系を用いて、アルカリの添加量及び添加方法を変えて、生成物及びその結晶化過程について検討した。

2. 実験方法

2.1 溶液調製

Fe³⁺ と Ni²⁺ のモル比 (以後 Fe : Ni 比と記す) を 2 : 1 に合わせると、共沈物が NiFe₂O₄ 粒子に変化する過程をも併せて調べることができる。そこで、0.01 mol·dm⁻³ の Ni(NO₃)₂ と 0.02 mol·dm⁻³ の Fe(NO₃)₃ 溶液を調製した。Fe³⁺ は pH 2.5 付近で加水分解するので、それを防ぐために、0.01 mol·dm⁻³ の HNO₃ 溶液中に Fe(NO₃)₃ と Ni(NO₃)₂ を溶かした。なお溶液はすべてイオン交換水を蒸留した水に市販特級試薬を溶解させて調製した。硝酸塩を用いたのは NO₃⁻ が固・液界面で特異吸着しにくいためである^{8),9)}。

2.2 電位差滴定

0.01 mol·dm⁻³ の HNO₃, 0.01 mol·dm⁻³ の Ni(NO₃)₂ と 0.02 mol·dm⁻³ の Fe(NO₃)₃ を溶かした水溶液を多数のポリメチルペンタン容器 (密封用栓付き) 中にそれぞれ 200 ml 入れた。更にこれらの溶液をかくはんしながら 1.5 mol·dm⁻³ の KOH の所定量をマイクロビュレットより 1 cm³·min⁻¹ の速度で滴下し、沈殿を得た。この溶液を 75°C の恒温槽で 10 日間静置した後、上澄み液の pH を測定した。溶液 pH を縦軸にとり、アルカリ添加量を OH/M 比で横軸にとって図示し、滴定曲線を得た。なお OH/M 比は添加したアルカリのモル数と溶液中の Fe³⁺, Ni²⁺ のモル数の比であり、次の式に従って求めた。

$$[\text{OH}]/[\text{M}] = ([\text{A}]\text{X} - [\text{H}^+]\text{Y})/[\text{M}_0]\text{Y} \quad (1)$$

ここで [A] はアルカリの濃度 (mol·dm⁻³), X はアルカリの滴下量 (cm³), Y は用いる混合溶液の量 (cm³), [H⁺] と [M₀] はそれぞれ試験液中の HNO₃, Fe(NO₃)₃ の濃度 (mol·dm⁻³) を表す。金属塩として、0.02 mol·dm⁻³ の Fe(NO₃)₃ と 0.01 mol·dm⁻³ の Ni(NO₃)₂ を混合した場合には、初期金属塩濃度は 0.03 mol·dm⁻³ となるが、化学反応として

を想定して、金属塩の中和に必要なアルカリ量を OH/M 比で見積もると、まず反応(2)が進行し、OH/M 比 3.00 で反応(2)が完了し、OH/M 比 4.00 で反応(3)も完了することになる。

2.3 沈殿物の結晶相の同定と溶液中のイオンの定量

沈殿物を吸引濾過により濾別し、45°Cの乾燥器中で12時間乾燥した。それぞれのアルカリ添加量で得られた沈殿物に対して粉末 X 線回折 (XRD; 島津製作所製, XD-3A), フーリエ変換赤外分光光度測定装置 (FT-IR; 島津製作所製, FT-IR-4000) で調べた。

濾液中の Ni²⁺ 濃度は 10⁻² mol·dm⁻³ EDTA を用いた直接キレート滴定法により定量した¹⁰⁾。

2.4 沈殿物中の結晶化率の測定

得られた沈殿物 0.100 g を 10.0 cm³ の濃塩酸に溶かし、偏光ゼーマン原子吸光分光光度計 (日立製作所製, Z-8000) を用いて Fe³⁺ と Ni²⁺ の総モル数 (Fe₀, Ni₀) を測定した。また Schwertmann 法¹¹⁾を用いて、得られた沈殿物中の結晶化した部分と結晶化していない部分の比を決定した。すなわち、沈殿物 0.100 g を pH 3 の 0.2 mol·dm⁻³ のシュウ酸-シュウ酸アンモニウム混合水溶液に入れ、暗所で2時間かくはんして、結晶化していない部分だけを溶解させた。この懸濁液を濾過し、濾液中の Fe³⁺, Ni²⁺, すなわち結晶化していない部分の Fe³⁺, Ni²⁺ のモル数 (Fe, Ni) を原子吸光分光光度計を用い定量した。これらの結果から沈殿物中の Fe³⁺ の結晶化率 = (Fe₀ - Fe) / Fe₀, 沈殿物中の Ni²⁺ の結晶化率 = (Ni₀ - Ni) / Ni₀ を求めた。なお, Ni(OH)₂ 結晶はシュウ酸-シュウ酸アンモニウム溶液に溶けるので、沈殿物中の Ni²⁺ は NiFe₂O₄ 結晶のみによるとして、その結晶化率を求めた。一方, Fe³⁺ は沈殿物中の NiFe₂O₄ と鉄酸化物の両方に含まれているので、沈殿物中の Fe³⁺ が NiFe₂O₄ に結晶化した割合は、Ni²⁺ の 2 倍、すなわち, 2(Ni₀ - Ni) / Fe₀ として算出した。

3. 結果及び考察

3.1 電位差滴定曲線

図 1 (a) より, OH/M 比が 0~2.90 の範囲では, アルカリの添加量が増加するに従い混合溶液の pH は 1.3 から 2.7 までゆるやかに上昇し, OH/M 比が 2.90~3.00 位の範囲で大きく変化し, OH/M 比が 3.00 より大きくなると, 混合系の pH の上昇はゆるやかになり, pH 5.0 付近ではほぼ一定となり, 平坦部が現れた。OH/M 比が 3.80 より大きくなると, アルカリの添加量が多くなるに従って pH は再び徐々に上昇し, OH/M 比が 4.20 では pH は 10.4 に達した。一方, (b) の曲線は 0.01 mol·dm⁻³ の Ni(NO₃)₂ で得られたアルカリ添加量 (OH/M 比) と溶液 pH の関係を示している。OH/M 比が 0~1.00 の範囲で pH 6.2 付近に平坦部が現れたことから, Ni(OH)₂ が生成していることが分かる。曲線 (a) と (b) を比較すると, (a) では

Fig. 1. Potentiometric titration curves for solutions containing (a) 0.01 mol·dm⁻³ Ni(NO₃)₂ and (b) 0.02 mol·dm⁻³ Fe(NO₃)₃ and 0.01 mol·dm⁻³ Ni(NO₃)₂. Each starting solution was prepared by dissolving nitrates in 0.01 mol·dm⁻³ HNO₃. Measurement of pH was done after reaction for 10 d at 75°C.

Fig. 2. Potentiometric titration curves for a solution containing 5 × 10⁻³ mol·dm⁻³ Ni(NO₃)₂ and 0.1 mol·dm⁻³ KNO₃. Alkali of 0.02 cm³ was added to the solution every 20 s interval. The curves (a) and (b) correspond to the solution without and with 5 g of α-FeOOH.

Ni(OH)₂ が生成する pH が 6.2 付近であるのに, (b) の混合溶液では pH 5.0 付近である。これは単独系と複合系での Ni²⁺ の沈殿反応の違いを反映している。後者の反応が複合化及び共沈での基本的反応と見なせる。滴定曲線におけるこのような違いはバッチ式の滴定のみならず, 溶液に酸化物微粉末を共存させて逐次滴定させた場合にも観察された。図 2 には Ni(NO₃)₂ の水溶液にアルカリを逐次滴下して電位差滴定で Ni(OH)₂ を生成させた場合と, 溶液に α-FeOOH 粒子を共存させてアルカリを逐次滴下させて得られた滴定曲線を示す¹²⁾。図 2 の二つの曲線の比較から, α-FeOOH 粒子の共存により Ni²⁺ の水酸化物がより低い pH で生成することが分かる。これは α-FeOOH 粒子表面が核生成サイトとして有効に作用し, Ni²⁺ が沈殿しやすくなっていることを示しており, Ni²⁺ と α-FeOOH 表面の間で化学反応が起きていると考えられる。米本¹³⁾はこの反応が α-FeOOH 結晶内部にまで進行すれば NiFe₂O₄ が生成すると考え, α-FeOOH 共存下の Ni(NO₃)₂ 水溶液に所定量のアルカリを添加し, オートクレーブを用いて, 200°C で NiFe₂O₄ が得られることを報告している。

Fig. 3. Concentration of Ni^{2+} in solution at various OH/M ratios.

3.2 溶液中の Ni^{2+} 量

汙液の原子吸光分析の結果、pH 4.9~11の範囲では多価金属イオンとしては Ni^{2+} しか認められなかった。これは Fe^{3+} が pH 2.5付近ですべて水酸化鉄として沈殿したためである。したがって溶液中の Ni^{2+} を定量することにより、異なるアルカリ添加量での反応の進行程度が分かる。その定量の結果を図3に示す。溶液中の Ni^{2+} の減少は OH/M 比が3.00付近から始まり、OH/M 比が3.90まで続き、3.90でゼロになった。

3.3 沈殿物の結晶相

75°C、10日間静置後の懸濁液の色は OH/M 比が2.50から2.90までの範囲では deep reddish orange、3.00~3.90の範囲では OH/M 比が大きくなるに従って grayish red から black へ変わり、3.95以上では grayish brown になった。OH/M 比の違いで懸濁液の色が違ふことから、沈殿生成物質が違ふことが考えられるので、どのような結晶性物質が生成しているかを XRD により調べた。沈殿物は最初の状態では非晶質であり、熟成時間を長くするとともに徐々に結晶量が増加したが、10日間と20日間熟成では差が認められなかった。10日間熟成試料の XRD 図形を図4に示す。OH/M 比が3.00では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、3.10では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と NiFe_2O_4 、3.20~3.90では NiFe_2O_4 が生成していた。一方、OH/M 比が3.95以上では $\alpha\text{-FeOOH}$ と NiFe_2O_4 が生成し、そのほかに $2\theta = 14.4^\circ$ 付近に未同定相のピークが認められた。同様な未同定相ピークは石川と井上¹⁴⁾も報告している。

溶液の分析結果(図3)では、OH/M 比が3.00付近から Ni^{2+} 濃度が低下しはじめ、OH/M ≥ 3.90 では溶液中に Ni^{2+} が検出されなくなった。この結果から、OH/M 比が2.90までは Fe^{3+} だけが沈殿していると考えられるが、2.90~3.00ではわずかに Ni^{2+} 濃度が低下していることから Fe^{3+} と Ni^{2+} の複合化が示唆される。しかしどのような化合物が生成しているかについては XRD では不明であった。仮に NiFe_2O_4 が生成しているとしても、その最強線は Fe K α 線で $2\theta = 45.3^\circ$ であり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 45.3° に現れるピークとほとんど重なる。このため僅かな量の NiFe_2O_4 は、XRD では確認できない。そこで、OH/M 比

Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns for the precipitates obtained from the various OH/M ratios. $\diamond$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\circ$ NiFe_2O_4 , $\square$ $\alpha\text{-FeOOH}$, $\triangle$ unknown phase.

Fig. 5. Infrared spectra of precipitates obtained from various OH/M ratios.

(a) OH/M=2.80, (b) OH/M=2.90, (c) OH/M=3.00.

が2.90, 3.00, 3.05の試料について、FT-IR の測定も試みたが、 587 cm^{-1} 付近に出現する NiFe_2O_4 特有の Ni-O 伸縮振動の吸収ピーク¹⁵⁾は認められなかった。また OH/M 比が2.50~2.80の範囲では沈殿粒子が非常に微細で、汙液でできた沈殿物の量が少なかったため、XRD の測定ができなかった。そのため、OH/M 比が2.80, 2.90, 3.00の沈殿物については FT-IR スペクトルを測定した。その結果を

Table 1. Crystalline Phase and Color of the Precipitates Prepared from Fe(NO₃)₃-Ni(NO₃)₂ Binary System with Various OH/M Ratio Conditions

OH / M	Products	Color
2.80 ~ 2.90	α -Fe ₂ O ₃ + α -FeOOH	Deep reddish orange
3.00 ~ 3.05	α -Fe ₂ O ₃	Grayish red
3.10 ~ 3.15	α -Fe ₂ O ₃ + NiFe ₂ O ₄	↓
3.20 ~ 3.90	NiFe ₂ O ₄	Black
3.95 ~ 4.20	NiFe ₂ O ₄ + α -FeOOH	Grayish brown

図 5 に示す。この図からこれらの OH/M 比では α -Fe₂O₃ と α -FeOOH が生成していることが分かった¹⁶⁾。

実験結果を表 1 にまとめて示す。結晶相として NiFe₂O₄ だけが生成するのは OH/M 比が 3.20~3.90 (最終 pH は 5.0~6.8) の範囲であり、この範囲ではアルカリ添加量の増加に伴い NiFe₂O₄ の結晶が発達した。

3.4 結晶化率

沈殿物中の Fe³⁺ の結晶化率を図 6 に、沈殿した Fe³⁺、Ni²⁺ のそれぞれの総量に対する NiFe₂O₄ の生成率を図 7 に示す。

図 6 の結果を生成相と対応させて三つの領域に分けて考えてみる。(1)OH/M 比が 3.00~3.20 の範囲では、OH/M 比が増大するに従い沈殿物中の Fe³⁺ の結晶化率は 59.4% から 8.2% まで徐々に低くなった。この範囲では α -Fe₂O₃ の生成量が徐々に減少するが、NiFe₂O₄ がまだ生成していないので、非晶質の鉄(水)酸化物が多く存在していることが分かる。この範囲では Fe³⁺ と共沈する Ni²⁺ の量は少ないが、Fe³⁺ の結晶化を著しく抑制していることになる。(2)OH/M 比が 3.20~3.90 の範囲では、OH/M 比の増加に伴い NiFe₂O₄ の生成率が徐々に高くなり、Fe³⁺ の結晶化率が 75.5% まで徐々に高くなった。この範囲での結晶相は XRD から NiFe₂O₄ のみであったので、Fe³⁺ の結晶化率はすべて NiFe₂O₄ への結晶化と見なすことができる。この結果は図 7 の 2(Ni₀-Ni)/Fe₀ から求められた NiFe₂O₄ の結晶化率のデータとはほぼ一致した。なお、共沈物中の Ni²⁺:Fe³⁺ は 0.3:2 からスピネル化合物の化学量論比である 1:2 まで増加した。(3)OH/M 比が 3.95~4.20 の範囲では、NiFe₂O₄ に加えて、 α -FeOOH が生成するため、Fe³⁺ の結晶化率は高くなった。

図 7 から、沈殿物中の Fe³⁺ の NiFe₂O₄ への結晶化率 2(Ni₀-Ni)/Fe₀ は OH/M 比が 3.20 まで大きな変化がなく、3.20 から 3.90 までの間では高くなり、3.90 を超えると再び低くなることから分かる。一方、沈殿物中の Ni²⁺ の NiFe₂O₄ への結晶化率 (Ni₀-Ni)/Ni₀ は OH/M 比が 3.15~3.90 まで単調に増大し、3.90 を超えると低下した。OH/M 比が 3.00 から 3.90 まで増加するとともに、沈殿物中の Ni²⁺ の量が増加するので、(Ni₀-Ni)/Ni₀ 値は単調に増大する結果が予想された。しかし、OH/M < 3.15 の場合には (Ni₀-Ni)/Ni₀ 値が OH/M 比 3.15 の時の値より高くなった。この原因については現段階では分からない。OH/M 比が 3.90 までは、溶液中の Ni²⁺ が全部沈殿していないので、

Fig. 6. Crystallization ratio, (Fe₀-Fe)/Fe₀, as a measure of the degree of crystalline products containing Fe in the precipitates at various OH/M ratios.

Fig. 7. Crystallization ratio, 2(Ni₀-Ni)/Fe₀ (□) and (Ni₀-Ni)/Ni₀ (●), as a measure of the degree of NiFe₂O₄ in the precipitates at various OH/M ratios.

(Ni₀-Ni)/Ni₀ が 2(Ni₀-Ni)/Fe₀ より大きくなるのは当然であるが、OH/M 比が 3.90 より大きくなり、溶液中の Ni²⁺ がほとんど沈殿したときには、沈殿物中の Fe³⁺ と Ni²⁺ の NiFe₂O₄ への結晶化率は等しくなるはずである。しかし、Fe³⁺ の NiFe₂O₄ への結晶化率は Ni²⁺ の NiFe₂O₄ への結晶化率より明らかに高くなった。この現象についても今後詳細に検討する必要がある。また OH/M が 3.95 から 4.20 の範囲で、2θ=14.4°に同定できないピークが出現しているが(図 4)、3.95 から 4.20 までの範囲で Fe³⁺ の結晶化率に大きな変化がないことから、このピークは Ni²⁺ の化合物による可能性が高いと考えた。

3.5 逐次沈殿生成物と共沈生成物との比較

OH/M 比が 3.00 の懸濁液を 75°C、1 時間静置して、結晶性物質が生成していないことを XRD で確認した後、更に KOH を加えて、OH/M 比を 3.50 にし、10 日間熟成させた。その沈殿物を XRD で調べると、NiFe₂O₄ が生成していることが分かった。次に、OH/M 比が 3.00 の懸濁液を 75°C、10 日間静置して、pH が 5.0 になり、 α -Fe₂O₃ の生成を確認した後、この懸濁液に更に KOH を加え OH/M 比を 3.50 にし、75°C でまた 10 日間静置した。最終 pH は 6.2 であり、共沈させた場合の pH 5.1 とは異なった。沈殿物の XRD 図形も共沈の場合とは異なり、 α -Fe₂O₃ と

Ni(OH)₂ が共存し、NiFe₂O₄ がほとんど生成しないことが判明した。したがって、湿式法でNiFe₂O₄ をつくるには、 α -Fe₂O₃ の結晶が発達しないうちに、Ni²⁺ を沈殿させなければならない。このようなことから、湿式法による複酸化物の調製では、混合系中の一つの成分の結晶が発達していないうちに両方の成分を含む沈殿物を生成させなければならないことが分かった。これが逐次沈殿と共沈との大きな違いと考えられる。

4. ま と め

0.02 mol·dm⁻³ Fe(NO₃)₃ - 0.01 mol·dm⁻³ Ni(NO₃)₂ - HNO₃ 水溶液系を取り上げ、電位差滴定曲線を基に共沈現象について調べた結果、以下のことが明らかになった。

(1) 複数成分のイオンが共沈しているかどうかは、単独系と混合系での電位差滴定曲線を比較することにより容易に判断できた。

(2) NiFe₂O₄ の合成では、混合溶液中の一方の成分Fe³⁺ を先に沈殿させると、その結晶化に伴い、NiFe₂O₄ は生成しにくくなり、 α -Fe₂O₃ 結晶が発達すると、NiFe₂O₄ は生成しなくなった。

(3) 電位差滴定曲線を基にして生成物の結晶相について調べた結果、それは溶液中の金属イオン (Fe³⁺ と Ni²⁺) 量に対するアルカリ添加量、すなわち OH/M 比に依存した。NiFe₂O₄ の生成し始めるアルカリ添加量は OH/M 比が 3.10 であり、結晶相が NiFe₂O₄ だけとなる範囲は電位差滴定曲線が平坦になる OH/M 比の 3.20~3.90 であることが分かった。

(4) OH/M 比が 3.20~3.90 の間では KOH の添加量の増加、すなわち OH/M 比の増加に従い溶液中の Ni²⁺ 量

が徐々に減少し、NiFe₂O₄ 相の生成率が徐々に上昇した。一方、3.90 を超えると結晶化率が大幅に減少することから、過剰のアルカリの添加は NiFe₂O₄ 相の生成を阻害することが分かった。

(5) 本実験条件内では、NiFe₂O₄ の生成率は OH/M 比 3.90 で最大 76.7% となった。

文 献

- 1) 玉虫文一、富山小太郎等、“岩波理化学辞典”第4版、岩波書店 (1981) p. 320.
- 2) E. Posnjak and H. E. Merwin, *Am. J. Sci.*, **47**, 311 (1919).
- 3) P. Belleville, J. P. Jolivet, E. Tronc and J. Livage, *J. Colloid and Interface Sci.*, **150**, 453-60 (1991).
- 4) R. M. Cornell, R. Giovanoli and W. Schneider, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **53**, 73-79 (1992).
- 5) 佐藤寿彦、杉原 真、斉藤 実、工業化学雑誌, **65**, 1748-53 (1962).
- 6) I. Ilie, L. Patron, M. Brezeanu, E. Segal and G. Filoti, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 932-34 (1987).
- 7) I. Ilie, M. Brezeanu, L. Patron and E. Segal, *Revue Roumaine de Chimie*, **33**, 803-07 (1988).
- 8) F. J. Hingston, R. J. Atkinson, A. M. Posner and J. P. Quirk, *Nature*, **215**, 1459-61 (1967).
- 9) T. Takamura and K. Takamura, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 478 (1972).
- 10) 上野景平、“キレート滴定法”，南江堂 (1976) pp. 258-60.
- 11) U. Schwertmann, *Z. Pflanzenernahr. Dung. Bodenkd.*, **105**, 194-202 (1964).
- 12) 武田真一、櫻谷静佳、田里伊佐雄、第45回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 (1992) pp. 430-31.
- 13) 米本善則、岡山大学大学院工学研究科修士論文 (1994).
- 14) 石川達雄、井上勝也、日化, **1978**, 665-69.
- 15) R. D. Waldron, *Phys. Rev.*, **99**, 1727-35 (1955).
- 16) R. J. Knight and R. N. Sylva, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 591-97 (1974).