

## 材料別実例 (1)

## アモルファス合金

橋 本 功 二

東北大学金属材料研究所 〒980 仙台市片平 1-1

(1986年5月1日 受理)

## Amorphous Alloys

Koji HASHIMOTO

The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University  
Katahira 1-1, Sendai-shi 980

(Received May 1, 1986)

Surface-analytical techniques and their limitations for a better understanding of characteristics of amorphous alloys are reviewed. Preliminary surface treatments are required to obtain reproducible characteristics due to production of the surface whose composition is close to the bulk alloy composition, and hence mechanical polishing in organic liquids has been carried out. Surface analyses of amorphous alloys have been performed mostly by XPS and AES. Problems accompanying XPS and AES techniques are discussed. Particular attention should be given to avoid erroneous data obtained by faulty application of argon ion etching, such as reduction of cations to metals, ion mixing and formation of new substances. One of the best methods for characterizing the surface is XPS, because it is able to determine nondestructively the valency of surface species and the composition and thickness of the surface film along with the composition of the alloy surface immediately under the surface film. Characteristics of amorphous alloys such as corrosion resistance, electrocatalysis and catalysis are interpreted in terms of surface analytical results.

## 1. はじめに

表面が関係するアモルファス合金の特殊な性質には、異常な高耐食性、高電極触媒活性、高触媒活性と選択性などの化学的性質がある<sup>1)</sup>。アモルファス合金の化学的性質の研究は、1974年筆者らが異常な高耐食性を示すアモルファス Fe-Cr-P-C 合金に関する研究を発表<sup>2)</sup>して以来世界で始まり、耐食性の研究が最も広く行われている。

化学的特性との関係で、アモルファス合金の最も重要な特徴は、複雑な組成にも拘らず、均一な固溶体であることである。アモルファス合金は結晶質に基づく結晶粒界、転位、積層欠陥などの欠陥を含まない。また原子の配列に長周期的規則性のない固体であるということは、固相形成の過程で長周期的規則性を生じるような固体内拡散を許さないということを意味している。このため、アモルファス合金には、固体内拡散によって生成する析出物、偏析などがなく、化学的には理想に近い均一性を

備えた材料である。更に、固相形成の過程で、固体内拡散が許されないため、固溶限が著しく拡大した過飽和固溶体である。したがって、結晶質では多相構造になって、実用には勿論研究の対象にすらなり得ない複雑な合金元素を多量に含む合金が、過飽和固溶体の均一な単相合金になることが、熱力学的に準安定な構造に基づく高活性と相俟って、アモルファス合金が独特で異常で魅力的な化学的性質を備える理由である。

アモルファス形成能が低い合金の場合は、2相に分離していたり、あるいはアモルファス合金を熱処理すると結晶化しなくても相分離が起こったりする場合もあるが、アモルファス合金は一般的には均一合金と考えて間違いない。しかし、作製の過程あるいは作製後に曝される雰囲気と反応して、表面は反応生成物で覆われている。また、単ロール法のような液体急冷法で溶融合金を急冷してアモルファス合金を作製する場合には、ロールで直接冷却された面とその反対側の自由凝固面では、組成も異なる<sup>3)</sup>。

表面の分析は、表面の特性を調べその原因を明らかにする過程で常に必要となるが、合金組成が複雑なだけに、いろいろな因子を分離して検討するためには、どのような表面から出発して得られた表面の特性であるか、結晶質合金以上に注意する必要がある。可能な限り合金の平均組成に近い表面組成の試料を用いて特性に関する実験をするためには、作製のままの試料から表面層を取り除かなければならない。

## 2. 前 処 理

アモルファス、結晶質に拘らず、合金は大気中の酸素や水分と反応して多少とも優先酸化を受けているため、表面皮膜およびその直下の合金表面の組成は、合金のバルクの組成と異なることは当然である。また、ステンレス鋼など、実用金属に用いられる表面処理も、処理法に応じて、異なった組成の表面を生じる<sup>4)</sup>。

XPS を用いた研究によれば、再現性の良い表面調製法は、湿式研磨である。例えば、結晶質 Fe-Cr 合金はトリクロロエチレン<sup>5)</sup>およびシクロヘキサン<sup>6)</sup>中で SiC 紙を用いて研磨すると表面の酸化皮膜中および皮膜直下の合金表面の Cr/Fe 比は合金の平均組成とほぼ等しくなる。しかし、Fe-Co および Fe-Ni 合金の場合は、このような湿式研磨を行うと、皮膜直下の合金組成は、合金の平均組成と変わらないが、これら有機溶剤中の水と反応してコバルトおよびニッケルが優先溶解するためコバルトやニッケルが欠乏した表面皮膜が生じている<sup>6)</sup>。これら溶剤の差によって、Fe-Co 合金の表面組成に差は生じないが、Fe-Ni 合金では表面皮膜中のニッケルの欠乏の程度がトリクロロエチレン中で研磨した方が小さい。但し、トリクロロエチレン中で研磨すると分解生成物である Cl<sup>-</sup> イオンが必ず表面皮膜中に含まれる。

一方、アモルファス合金の場合、例えば、Ni-Fe-20P 合金をシクロヘキサン中で研磨するとリンとニッケルが溶解し、鉄の優先酸化が起こるために皮膜は殆どオキシ水酸化鉄のみとなり、皮膜直下の合金では、Fig. 1 に示すようにニッケルが濃縮し、鉄が欠乏している<sup>7)</sup>。

このように、湿式研磨を行っても、合金の平均組成と同じ組成の表面を得ることは困難であるが、有機溶剤中の研磨は、最も再現性の良い表面を与えしかも手軽であるので、筆者らは常にアモルファス合金表面をシクロヘキサン中で研磨し、履歴による表面の差を取り除いた後、特性の研究を行っている。

## 3. アモルファス合金表面の分析

アモルファス合金が熱力学的に準安定で、本来化学的に活性であるにも拘らず、異常な高耐食性を示す原因

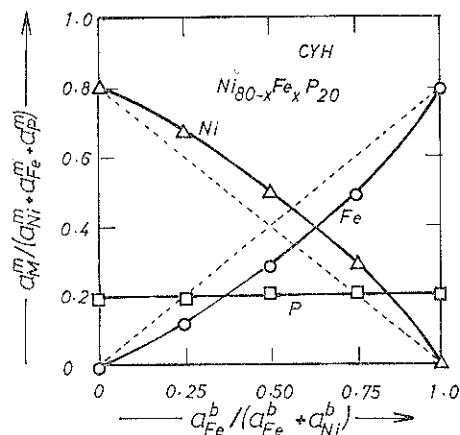


Fig. 1 Analytical result of atomic fractions in the alloy surface immediately under the surface film as a function of bulk alloy composition for amorphous Ni-Fe-20P alloys polished mechanically in cyclohexane<sup>7)</sup>.

は、高い不動態化能力と不動態の安定性にある。不動態皮膜が通常 nm の桁の厚さであることから表面に敏感な分析法として、XPS、AES が耐食性の研究に主に用いられている。また、ジルコニウムを含む合金のように比較的厚い皮膜が生じている場合には光電気化学的方法も皮膜の性質の研究に用いられた<sup>8)</sup>。

電極反応の場合、アノード反応は、不動態皮膜を介しての電子の授受であり、カソード反応は裸に近い合金表面の反応である。しかし、現在は電極反応の後、大気中に取り出して、更に XPS による分析が主に行われている。電極作製の過程などには EPMA も有効な分析手段である。

触媒反応は、還元性雰囲気中の反応が現在主に研究されているが、この場合も、主として反応前の試料について、XPS で分析されている。

その物質あるいは元素が検出されるだけで、その特性が発揮される理由が明らかになることもあるが、多くの特性は量とも関係があるため定量分析は欠かせない。筆者らは主として、XPS を用いているが、表面に存在する元素とその原子価の同定と共に検出される全元素についてそれぞれの原子価に対応する特定準位の光電子スペクトルの積分強度を求め、これを用いて表面皮膜の厚さと組成および皮膜直下の合金表面の組成を求めている<sup>9)</sup>。

通常の表面皮膜には OH 基や H<sub>2</sub>O が含まれている。XPS 測定には試料を真空中に曝さなければならないが、例えば、FeOOH のスペクトルからは O<sup>2-</sup> と OH<sup>-</sup> に対応する O1s スペクトルの積分強度は 1:1 で求められ、

OH 基のスペクトル強度の時間による減衰はきわめてわずかである<sup>10)</sup>。また通常の不働態皮膜からは  $H_2O$  が検出され、これもまた安定である<sup>11)</sup>。したがってある程度表面で安定な物質に関しては真空の影響は少ないと思われる。しかし水溶液から金属表面に析出させたクロム酸塩などは不安定で XPS 測定中および表面に吸着した炭素化合物汚染物質との反応で  $Cr^{6+}$  から  $Cr^{3+}$  にまで還元されることがある<sup>12)</sup>。

深さ方向の組成分析のためにイオンエッチングが施されるが、これはもっと深刻な問題をひき起こす。例えば 2 keV のアルゴンイオンエッチングを 2 分間行くと、上述の  $Cr^{6+}$  はすべて  $Cr^{3+}$  に還元されるし、 $WO_3$  は 1 keV, 0.1 A/m<sup>2</sup> のイオン電流でのエッチングで  $W^{5+}$ ,  $W^{4+}$  を経て金属状態にまで還元される<sup>12)</sup>。またこの間、チャージアップを避けるために蒸着した厚さ 0.5 nm の金は、6300 nm の金が除かれるイオンエッチングをしても尚試料上に観察され<sup>12)</sup>これはむしろイオンミクシングの効果と言えよう。更に、金属タンタル上の  $Ta_2O_5$  にイオンエッチングを施したところ表面の炭素化合物との反応で炭化タンタルの生成が認められた<sup>13)</sup>。

更に困ったことには XPS や AES をあまり良く知らない研究者が試料のみをオペレータに依頼している場合があまりにも多いことである。オペレータにとっては、イオンエッチングを施すのは当たり前になっているので、扱いが悪くて汚染の激しい試料を預かると、すぐにイオンエッチングを施し、望みのスペクトルが見られるようになってから、深さ方向の分析をイオンエッチングを併用しながら行ってしまう。このため  $H_2O$  や OH 基などイオンエッチングで失われ易いものについて、誤った知見を得てしまうことがしばしばある。酷い論文には水溶液中で腐食した合金表面に酸素がないというものすらある。この種の論文が最近あまりにも多く、誤解に基づく議論がしばしば行われる。専門家は論文の著者の実験の仕方を推測できるが、こうなると高級な表面分析機器が

普及しなかった方が良かったとの極論も出てくる。

このようにイオンエッチングは単に表面から物質を剥ぎ取る作用に留まらず、数々の予想しない変化を表面に与える。したがって、イオンエッチングは、よほど注意して用いないと誤った結果に導く。一方、XPS は、Ex situ の分析法であるとは言え、nm 程度の厚さの表面皮膜が存在する場合、非破壊で、皮膜組成、皮膜厚さ、および表面合金組成の分析を可能にしてくれるため、使い方さえ誤らなければ最も強力な分析手段である。但し、平均組成のみで場所による組成の変化が求まらないことは、XPS の大きな欠点のひとつである。

皮膜が数 10 から数 100 nm と厚い場合には、ラザフォード-バックスキャタリング (RBS) と  $^{16}O(d, p)^{17}O$  のような核反応を利用して非破壊で皮膜の厚さ方向の組成分析も行われている<sup>14)</sup>。更に、エラストイック-リコイル-ディテクション (ERD) によって皮膜中の水素の定量も試みられた<sup>15)</sup>。

これらの Ex situ 分析法は殆ど、定常的に安定な表面にのみ適用される。しかし、反応機構の研究には、反応の開始と共に刻々変化する表面の In situ の研究法の確立が待たれる。

#### 4. 耐 食 性

1 N HCl 中で自己不働態化したアモルファス Fe-Cr-P-C 合金の不働態皮膜は、殆どすべて水とオキシ水酸化クロムからなること<sup>11)</sup>が、XPS によって明らかになって以来、アモルファス合金に限らず、ステンレス鋼などクロムを含む耐食合金の不働態皮膜組成の研究が、世界で盛んに行われるようになった。この結果、結晶質合金の不働態皮膜にもクロムイオンの濃縮が起こることが分かって来たが、例えば Table 1 に示すように、アモルファス合金のクロムを濃縮する能力は著しく高い。また、Fe-Cr 系合金の場合、XPS によれば、クロムの濃縮した皮膜が生じて、皮膜直下の下地合金表面の組

**Table 1** Analytical result by XPS for concentration of chromium ion in passive films formed in 1 N HCl.

| Alloy                    | [Cr <sup>3+</sup> ]/[Total Metallic Ion] | Passivation Method      | Reference |
|--------------------------|------------------------------------------|-------------------------|-----------|
| Amorphous Alloy          |                                          |                         |           |
| Fe-10Cr-13P-7C           | 0.97                                     | spontaneous passivation | 16)       |
| Fe-3Cr-2Mo-13P-7C        | 0.57                                     | anodic polarization     | 17)       |
| Co-10Cr-20P              | 0.95                                     | spontaneous passivation | 18)       |
| Ni-10Cr-20P              | 0.87                                     | spontaneous passivation | 19)       |
| Ferritic Stainless Steel |                                          |                         |           |
| Fe-30Cr-(2Mo)            | 0.75                                     | anodic polarization     | 20)       |
| Fe-19Cr-(2Mo)            | 0.58                                     | anodic polarization     | 21)       |

成はバルクの合金組成と同じであるので、クロムの濃縮した皮膜の形成による不働態化は、不働態化に不要な合金構成元素の優先溶解によることが明らかになった。これらのことから、クロム濃縮率が高く、化学的安定性の高い皮膜を形成し得るアモルファス合金の特性が、高耐食性の原因のひとつであることが判明した。

更に、XPS による表面分析の結果は電気化学的研究結果と併せて、耐食性におよぼす半金属元素の効果<sup>22)</sup>、種々の添加金属元素の効果<sup>23)</sup>を始め、数々の有用な知見を与えてくれる。

アモルファス合金について、他の研究者によって、XPS, AES などを用いた研究論文も幾つか発表されている。しかし、前述のように XPS および AES のデータの取り方に疑問の持たれるものあるいは XPS, AES の分析は信頼できるが、逆に腐食反応の知識が不十分で、目的にあった腐食反応を行った試料であるかに疑問が持たれるものなどが多いのは残念である。

## 5. 電極特性

アモルファス合金の優れた電極特性も、結晶質では多相になって扱いようもない合金組成に基づくものであって、過飽和固溶体单相均一合金であることに由来すると言える。塩化ナトリウム水溶液の電解に用いられるアノードでは、不働態皮膜上で塩素発生が起こる。したがって、高い酸化力と発生期の塩素に耐える耐食性と高い電極活性および競合する酸素発生に対する低い電極活性は、いずれも生成する不働態皮膜の性質による。

アモルファス Pd-P 合金は、耐食性が低く電極としては使えないが、これにロジウム、イリジウム、白金などを添加すると、高温濃厚塩化ナトリウム水溶液中でも自己不働態化し、アノード分極すると塩素を発生する。Pd-Ir-P を始め 3 元のアモルファス合金をアノードとして塩素を発生させた後、電極表面の不働態皮膜の白金族元素の割合を XPS を用いて分析すると、パラジウムイオンはきわめて少ない。例えば、白金、ロジウムあるいはイリジウムを含むアモルファス 3 元 Pd-P 合金の場合それぞれ、白金イオンが 80% 以上、ロジウムイオンが約 90%、イリジウムイオンが約 97% であって、いずれも、これら白金族金属イオンを主体とする不働態皮膜が生じ、これが耐食性と電極活性を担っていることが分かる<sup>24)</sup>。

塩素発生反応について、Fig. 2 に示すように、XPS 解析で求めた不働態皮膜中の白金族金属イオンの濃度に対応する量を横軸に取り、縦軸に反応速度を取ると、主な金属イオンの種類によって 3 本の線に分かれるが、いずれも、白金族金属イオンの濃度が高い程、高活性であ

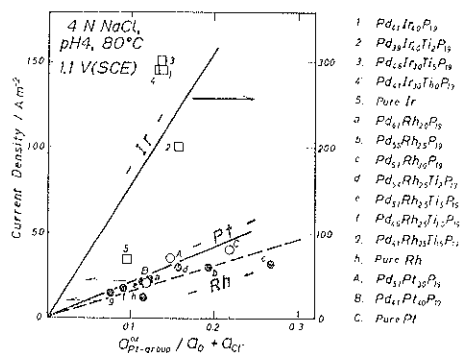


Fig. 2 Correlation between the current density and the ratio of number of platinum group cations to the sum of numbers of oxygen atom and chloride ion in the surface film analyzed by XPS after polarization at 1.1 V (SCE) for 1 h in 4 M NaCl solution at pH 4 and 80°C<sup>24)</sup>.

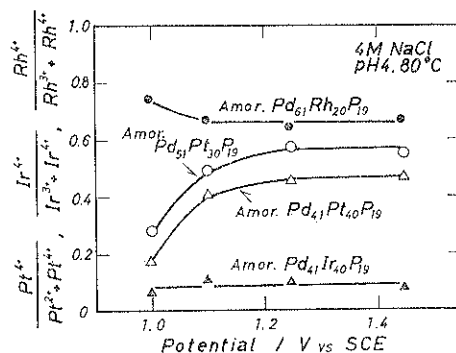


Fig. 3 Analytical result by XPS for the ratio of higher valency cations of the additive second platinum group metal to the sum of cations of the metals found in the surface film formed during polarization for chlorine evolution in 4 M NaCl solution at pH 4 and 80°C on amorphous Pd-P alloys containing a second platinum group metal, such as Rh, Ir or Pt.

ることが分かる<sup>24)</sup>。Fig. 2 のように、イリジウムを含む合金は高活性で、ロジウムや白金を含む合金の活性は低いが、この理由についても XPS を用いた研究によって示唆が得られた。白金を添加した合金は低い電位では高活性であるが少し電位があがると活性が著しく低下する。これは、白金を含む電極の特徴であって、Fig. 3 に示すように、不働態皮膜を構成する主たる陽イオンである白金イオンの中で、Pt<sup>4+</sup> イオンの割合が電位の僅かな上昇で急増し、この Pt<sup>4+</sup> イオンを含む皮膜が電気的絶縁性の高い皮膜であることによる<sup>25)</sup>。また Fig. 4 に Pd-Rh-P 系合金の例を示すように、少し高い過電圧の

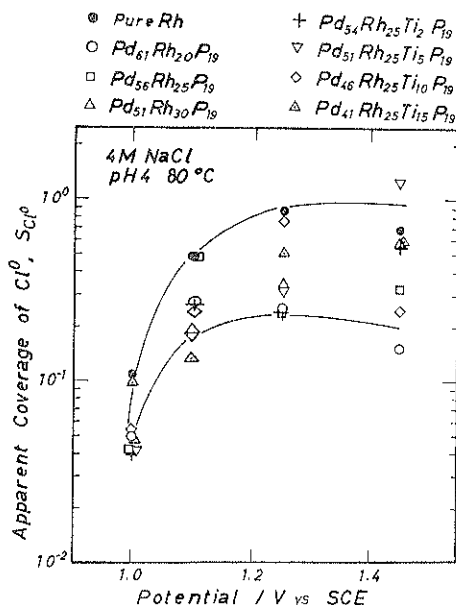


Fig. 4 Analytical result by XPS for apparent coverage of  $\text{Cl}^-$  on the surface film formed on rhodium metal and amorphous Pd-Rh-P alloys polarized for chlorine evolution in 4 M NaCl solution at pH 4 and 80°C.

ときは、塩素発生反応の最終生成物である分子状塩素が、これら合金を覆ってしまっている。一方、高活性な Pd-Ir-P 系合金では吸着塩素の被覆率は数 % に過ぎない。結局、反応生成物が、電極から離れ難い合金は電極活性が低いことが判明した<sup>25)</sup>。

アモルファス合金の水素発生反応<sup>26,27)</sup>、フォルムアルデヒドの酸化<sup>28)</sup>などに対する活性と表面組成の関係も XPS を用いて調べられている。いずれの合金の場合も、表面処理を施して活性が増大するときには、活性元素の表面濃度が向上していることが知られている。

## 6. 触 媒

触媒活性は、触媒の電子状態と関係があると考えられているため、XPS を活用しようとした試みも二、三報告されているが、XPS の波形は、電子状態よりも酸化物の有無などの影響が大きいのにも拘らず、触媒のバルクの性質が現れていると考えている解釈があって、信頼できる結果が得られているとは言いがたい。

スパッター法で作製したアモルファス合金触媒の組成の分析に XPS を用いた結果が報告されているが<sup>29)</sup>、非破壊の分析法として有効である。

CO に水素を添加してエチレンなどを合成する触媒として 15 種類のアモルファス Ni-Fe-半金属合金を用い

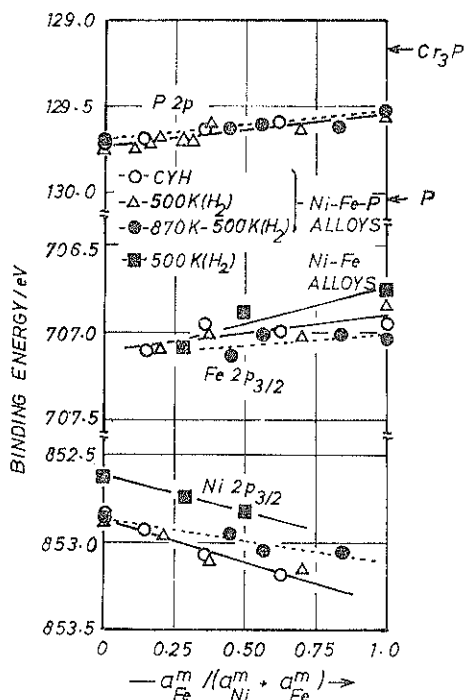


Fig. 5 Change in binding energies of the P 2p, Fe 2p<sub>3/2</sub> and Ni 2p<sub>3/2</sub> electrons in the metallic state measured by XPS for amorphous Ni-Fe-P alloys and crystalline Ni-Fe alloys surface-treated variously with composition of the alloy surface just below the surface film analyzed by XPS<sup>30)</sup>. Binding energies of P 2p electrons of Cr<sub>3</sub>P and red phosphorus are also shown for comparison.

CYH: mechanical polishing in cyclohexane and air exposure; 500 K(H<sub>2</sub>): mechanical polishing in cyclohexane, reduction in 1 M Pa H<sub>2</sub> at 500 K for 2 h and air exposure; 870 K-500 K(H<sub>2</sub>): mechanical polishing in cyclohexane, crystallization by heating at 870 K for 2 h in vacuum, reduction in 1 M Pa H<sub>2</sub> at 500 K for 2 h and air exposure

ると、同じ組成の結晶質合金より触媒活性が数倍から数百倍高いが、唯一 Ni-40 Fe-20 P 合金のみは結晶質合金の方が触媒活性が高いので、組成による活性の不連続性の原因を調べる試みがなされた<sup>30)</sup>。Fig. 5 はアモルファス Ni-Fe-20 P 合金および結晶質 Ni-Fe 合金について XPS で求めた合金表面の金属状態の元素の組成を横軸とし、金属状態の元素から得られた光電子スペクトルのピークの結合エネルギーの値を示したものである。P2p 光電子の結合エネルギーは、相手となる金属元素の電気陰性度と共に変化している。また Ni2p<sub>3/2</sub>、Fe2p<sub>3/2</sub> 電子の結合エネルギーは、共に Ni-Fe-P 合金の方が

Ni-Fe 2元合金より高く、Ni-Fe-P 合金では金属原子からPに電荷が移動していることが分かる。しかし電子の結合エネルギーは組成と共に連続的に変化しており、合金の電子状態には触媒活性の組成による不連続的な変化を説明する理由は、見出だされていない。触媒反応に用いたアモルファス合金は汚染が激しく、XPS 分析には適さない。X線回折、表面粗さの測定などによって、触媒活性は、触媒反応の結果触媒表面に生じるアモルファス合金独特の新しい物質や反応中に表面積が著しく増大することに負う所が大きいと推定されている<sup>31)</sup>。

## 7. おわりに

アモルファス合金の特性を理解する上で、表面分析は欠かせない。特に、化学反応に関与する表面の変化の過程を知るために、In situ の分析法の確立が待たれる。現在用いられている Ex situ の分析法は、分析装置がどのような知見を与えてくれるか、どのような特性との関連で分析したいかの両面から十分に検討して専門家が用いないと、きちんとした数値が出てしまうだけに、返って誤解を与えてしまう恐れがある。装置を知り自分でも扱ってみて、目的に応じた使い方をすることが何よりも必要である。尚、アモルファス合金の特性を明らかにするために XPS や AES 分析を用いた論文は沢山あるので、本稿に述べたことを報告した文献のみを記した。

## 文 献

- 1) K. Hashimoto: "Rapidly Quenched Metals, Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals", Ed. S. Steeb and H. Warlimont, (Elsevier Science Publishers, 1986), Vol. 2, p. 1449, p. 1109.
- 2) 奈賀正明, 橋本功二, 増本 健: 日本金属学会誌, **38**, 835 (1974).
- 3) T. M. Devine and L. Wells: Scripta Met. **10**, 309 (1976).
- 4) K. Asami and K. Hashimoto: Corros. Sci. **19**, 1007 (1979).
- 5) K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira: Corros. Sci. **17**, 713 (1977).
- 6) K. Asami and K. Hashimoto: Corros. Sci. **24**, 83 (1984).
- 7) K. Asami, H. M. Kimura, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Non-Cryst. Solids **64**, 138 (1984).
- 8) T. D. Burleigh and R. M. Latanision: "Passivity of Metals and Semiconductors", Ed. M. Froment, (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1983) p. 321.
- 9) 橋本功二, 浅見勝彦: 防食技術, **26**, 375 (1977).
- 10) K. Asami and K. Hashimoto: Corros. Sci. **17**, 559 (1977).
- 11) K. Hashimoto, T. Masumoto and S. Shimodaira: "Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys", Ed. R. W. Staehle and H. Okada, (NACE, Houston, 1975) p. 34.
- 12) K. Asami, M. S. De Sa and V. Ashworth: Corros. Sci. **26**, 15 (1986).
- 13) K. Asami and K. Hashimoto: Langmuir (1986).
- 14) H. Kaneko, Y. Fujino, S. Yamaguchi, K. Asami, K. Hashimoto and M. Hirabayashi: Corros. Sci. **23**, 1207 (1983).
- 15) S. Yamaguchi, Y. Fujino, S. Nagata, H. Kaneko, K. Hashimoto and M. Hirabayashi: Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. **218**, 598 (1983).
- 16) K. Asami, K. Hashimoto, T. Masumoto and S. Shimodaira: Corros. Sci. **16**, 909 (1976).
- 17) K. Hashimoto, M. Naka, J. Noguchi, K. Asami and T. Masumoto: "Passivity of Metals", Corrosion Monograph Series, Ed. R. P. Frankenthal and J. Kruger, (The Electrochemical Society, Princeton, N. J. 1978) p. 156.
- 18) K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka and T. Masumoto: 防食技術, **28**, 271 (1979).
- 19) A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto: Corros. Sci. **24**, 807 (1984).
- 20) K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto: Corros. Sci. **19**, 3 (1979).
- 21) K. Hashimoto and K. Asami: Corros. Sci. **19**, 251 (1979).
- 22) K. Hashimoto, M. Naka, K. Asami, and T. Masumoto: 防食技術, **27**, 279 (1978).
- 23) K. Hashimoto, K. Asami, M. Naka and T. Masumoto: Corros. Sci. **19**, 857 (1979).
- 24) M. Hara, K. Asami, K. Hashimoto and T. Masumoto: 電気化学, **53**, 785 (1985).
- 25) M. Hara, K. Asami, K. Hashimoto and T. Masumoto: Electrochim. Acta, **31**, 481 (1986).
- 26) M. Enyo, T. Yamazaki, K. Kai and K. Suzuki: Electrochim. Acta, **28**, 1573 (1983).
- 27) K. Machida, M. Enyo, I. Toyoshima, K. Miyahara, K. Kai and K. Suzuki: Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 3393 (1983).
- 28) K. Machida and M. Enyo: Bull. Chem. Soc. Jpn. **58**, 2043 (1985).
- 29) 今中利信, 玉置 純, 中山 茂, 寺西士一郎: 触媒, **27** [2], 112 (1985).
- 30) K. Asami, H. M. Kimura, K. Hashimoto, T. Masumoto, A. Yokoyama, H. Komiyama and H. Inoue: J. Non-Cryst. Solids **64**, 149 (1984).
- 31) Y. Shimogami, H. Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto and H. M. Kimura: Chemistry Letters, **1985**, 661.