アノード防食における酸素電極の利用*

梶 野 秀 夫**

Hideo Togano : The Utilization of Oxygen Electrode in Anodic Protection.

In the operation of anodic protection for a chemical apparatus, an accident of a potential controller is a fatal blow. As a counter-measure for such an accident, the galvanic coupling of a chemical apparatus with a platinum-oxygen electrode was examined using a model cell.

The electrode system studied was composed of a SUS 32 stainless steel electrode and a platinum-oxygen electrode in 50% sulfuric acid solution at 50°~90°C. Three kinds of platinum, that is, bright platinum, platinized platinum and platinized platinum sintered by flame, were used.

The effectiveness of coupling with these platinum-oxygen electrodes on the maintenance of passivity of the stainless steel depended on the cathodic polarization characteristics of the oxygen electrodes, and the effectiveness decreased in the order of platinized platinum > platinized platinum sintered > bright platinum. It was also confirmed that these platinum-oxygen electrodes became poisoned with the lapse of time, and this tendency decreased in the order of bright platinum > platinized platinum sintered > platinized platinum. Therefore, the stainless steel coupled with platinized platinum, showed a stable and high passive potential for many hours.

But a platinized platinum electrode has a serious defect, that is, platinum black is liable to fall off. After all, it appears that a bright platinum-oxygen electrode is best suited to practical use despite the lower reduction efficiency.

(Received September 17, 1968)

** 東京工業試験所 (The Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo)

* 1966 年 11 月第 13 回腐食防食討論会 (松山) および 1967 年 4 月本会東京大会に発表

I. 結 言

アノード防食法の適用対象は主として化学装置であるがその実施例はまだ多くない。その第一の理由はカソード防食に比べ開発の歴史が浅いからであるが、とくに問題点の一つとして、電源部の故障により装置金属の電位が活性状態域に入つて激しく腐食する可能性があげられよう。この種の事故に対しては補助電源への切換、液の急速な排出などの通常の手段の外に、停電の場合にも実施できる電気化学的手段を検討した。

アノード防食における対極は通常カソードとして動作するが、対極材料として優れた耐食性と水素過電圧の低いことが要求されるので、実地試験⁽¹⁾では白金クラッド対極が使用されることが多い。ところで貴金属電極は酸素の通気によつて有効な酸素電極へ転換することができる。その電位領域は(カソードの場合)酸素電極の平衡電位から水素発生電位にまでおよんでおり、多くの金属の不動態領域とはば一致するので、カップルによつて装置金属の活性化を防止できるはずである。

Bianchi ら⁽²⁾は硫酸中で平滑白金と活性態のステンレス鋼をカップルしてステンレス鋼を不動態化させたが、たとえば 75°C の 52% 硫酸中で白金の面積はステンレス鋼の 100 倍も必要であり、この種のカップルによる不動態化は実用困難である。

この研究では白金酸素電極の使用目的を、陽極防食実施中における電位制御装置の故障の場合に、装置金属の不動態を継続させることに限定した。すなわち、緊急時に白金対極を酸素電極へ転換し、装置金属が活性化する前にこれとカップルする操作を前提とし、オーステナイトステンレス鋼と硫酸の電極系を対象として白金酸素電極による不動態維持特性を実験室的に検討した。

白金酸素極のカソード分極曲線とステンレス鋼のアノード分極曲線を重ね合わせると、その交点は両極をカップルした場合の電位と電流を示すように思われる。Fig. 1 はこの種の分極曲線の模型図で、(a) は白金酸素極のカソード分極曲線、(b) はステンレス鋼のアノード分極曲線を示す。(a) と (b) の重畳は両電極の面積が等しい場合に対応し、実用上は白金極の面積をステンレス鋼に比べて著しく小さくすることが必要なので、かりに面積比を 1:100 にすると (a) を電流密度のスケールとともに左方へ 2 桁だけ移行した (a') と (b) の重畳を考えればよい。(a') と (b) は図で p と p' の 2 点で交わるが、高い自然電位を持つ白金酸素極に不動態の自然電位を示すステンレス鋼をカップルすれば上方の p 点で交わることが期待される。

そこで本報告では、まず白金極における酸素還元のカソ

ード分極特性を測定し、ついで白金とステンレス鋼のカップル試験により不動態維持の効果を確認し、さらに白金と

Fig. 1 Superposition of anodic polarization curve of stainless steel over cathodic curve of Pt-O₂ electrode in acid solution (Schematic illustration)

ステンレス鋼の長時間定電位試験を行なつてカップル電位と電流の時間的経過に対する考察を行なつた。

II. 金属試料、溶液および照合電極

白金試料としては市販の 0.3~0.5 mm 径の線を用い、平滑白金、白金黒白金、焼付白金黒白金の 3 種の表面状態で実験に供した。白金黒白金は常法にしたがつてメッキしたもの、焼付白金黒白金は白金黒白金を弱いガス焰で短時間加熱したもので、アルミ状の色沢を示す。なお平滑白金については研摩などの前処理を行なわなかつた。これら白金極の種別と記号を Table 1 に示す。以後白金酸素極は

Table 1 Kinds of platinum electrodes used

Symbols	Kinds
B-Pt	Bright platinum
B-Pt _{an}	Anodized B-Pt
Pt-Pt	Platinized platinum
S-Pt-Pt	Platinized platinum sintered by flame
S-Pt-Pt _{an}	Anodized S-Pt-Pt

この記号で表わし、液中に酸素または空気を通じた場合は電極記号のあとに (O₂) または (Air) を付記した。なお一部の白金極は酸素極への転換時に短時間のアノード処理を行なつたが、この場合は B-Pt_{an}(O₂)のごとく an を下付けした。

カップル試験用のステンレス鋼としては SUS 32 を使用した。硫酸としては 50 wt% 溶液を用い、特級硫酸と脱イオン水から調製した。

電位基準用の照合電極には、25°C に保持した Hg|Hg₂SO₄|50 wt% H₂SO₄ 電極⁽³⁾を採用した。この電極は標準水素基準で 638.4 mV (25°C) の電位を示す。ただし測定値は特記

- (1) たとえば D.A. Shock et al.: 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, (1962), p.363.
- (2) G. Bianchi, A. Barosi and S. Trasatti: Electrochim. Acta, 10 (1965), 83.

- (3) W.H. Beck, J.V. Dobson and W.F.K. Wynne-Jones: Trans. Faraday Soc., 56 (1960), 1172.

† この電極基準の測定値には MSE の記号を付けた。

した場合を除きすべて標準水素極基準に換算して示した(液間起電力は無視した)。

III. 白金酸素極のカソード分極曲線

U型セルに浸漬したスパイラル状の0.3mm径白金線を酸素極とし、ポテンシオスタットによる動的定電位法によってカソード分極曲線を測定した。

カップル前は白金極がアノード防食におけるカソードとして使用されている条件に対応させて、まずカソード電流 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を1hr 通電し、電流の遮断と同時に酸素などを通気して酸素電極へ転換させた。なお一部の白金極に対しては酸素などの通気と同時に $0.3\sim 0.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ のアノード電流を1~4min 通電した(アノード処理)。

酸素などの通気により白金極の自然電位は最初急速に上昇した後、ある一定値に近づくが、通気から卑方向への分極開始までの時間を5min とした。Table 2 は 50°C , 50

Table 2 Potential of platinum in 5 minutes after conversion to oxygen electrode in 50% H_2SO_4 solution at 50°C

Oxygen electrodes	B-Pt (O_2)	B-Pt _{an} (O_2)	B-Pt _{an} (Air)	S-Pt-Pt (O_2)	S-Pt-Pt (Air)	Pt-Pt (O_2)
Mean value	895 mV	1005 mV	1001 mV	982 mV	983 mV	1078 mV
Standard deviation	38.0	39.8	13.8	54.2	27.0	50.2
Number of data	10	17	7	11	7	9

wt% 硫酸中におけるこの5min 後の自然電位を示す。標準偏差で示されるように再現性はあまり良くないが、最高電位のPt-Pt、中間のB-Pt_{an}とS-Pt-Pt、最低のB-Ptの3グループに分けられ、各グループの平均値の差は約0.1Vである。酸素電極としての反応を $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ とし、pHが平均活量係数から計算可能と仮定すればその平衡電位は酸素分圧を1として1.239Vとなり、表の値はこれより著しく低い。なお同種の白金極において酸素と空気ではほとんど差がないが、平衡電位の計算でもその差はわずかである。

Fig.2 に 50°C , 50% 硫酸中における白金酸素電極の動的定電位法(卑方向へ20 mV/min で走査)によるカソード分極特性を白金極別に示した。分極曲線はいずれも同様な傾向を持ち、酸素還元 Tafel 傾斜、酸素の拡散限界電流を示す垂直部、および水素発生の Tafel 傾斜からなる。拡散限界電流は液中の酸素濃度に対応しているが、酸素還元 Tafel 部の電流は分極の小さい範囲で酸素分圧に対し逆転している場合もある。水素還元 Tafel 部はもちろん通気に関係なく一致する。3種の白金中最大の酸素還元電流を示すのはPt-Ptで(酸素通気に対し最大 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$) 酸素

還元 Tafel 傾斜がきわめて小さい。B-Pt と S-Pt-Pt は Tafel 傾斜がほぼ同一であるがS-Pt-Ptの方が高い自然

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of several Pt- O_2 electrodes in 50% H_2SO_4 at 50°C . Sweep velocity: 20 mV/min

(a) B-Pt, (b) S-Pt-Pt, (c) Pt-Pt

電位を持つので電流が大きい。結局 B-Pt の電流が最少であるが、この電極の酸素極への転換時にアノード処理 ($0.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 1~4 min)を行なうと Fig.2(a)に示すように Pt-Pt に似た Tafel 特性を持つようになる。アノード処理の効果はS-Pt-Ptに対しては比較的小さくまたPt-Ptに対してはほとんどなかった。

IV. カップル実験

白金酸素極と SUS 32 ステンレス鋼とのカップル特性を詳細に検討する前に、酸素または空気を通じた 50°C , 50% 硫酸中で Pt-Pt または B-Pt と SUS 32 線材(部分浸漬)をカップルさせて概略の特性を調べた。この予備試験によりカップルされたステンレス鋼の不動態保持時間は白金酸素極のカソード分極特性に対応することが判明した。とくに Pt-Pt 極の能力は優れており、この環境では面積比1000でも十分な効果が期待された。

カップルの精密実験は Fig.3 に示す回路とシンタードガラスで両極を分離したH型セルを用いて実施した(ステ

ンレン鋼電極室は常に窒素通気). すなわち白金酸素極からの入力をポテンシostatに入れ設定電位零で動作させ

Fig. 3 Circuit diagram for use in the experiment of galvanic couple

1. Pt-O₂ electrode 2. Stainless steel electrode 3. Reference electrode 4. Electronic potentiostat 5. Preamplifier 6. Electronic recorder

ることにより、ポテンシostatを零抵抗電流計として使用した。ステンレス鋼試片は径 12 mm, 長さ 50 mm の円筒形で、テフロンスリーブと金属シャフトおよびスプリングからなる特殊なホルダー⁽⁴⁾に取付けた。実験の大部分は 60° および 80°C の 50% 硫酸で行ない、白金極と SUS 32 鋼とのみかけの面積比はすべて 1:100 とした。最初ポテンシostatでステンレス鋼を活性化した後 +738 mV (+100 mV, MSE) の不動態電位に 1 hr 設定し、電流切断と同時に白金極を酸素極へ転換し、5 min 後にポテンシostatを零抵抗電流計として動作させてカップル電流と電位を記録した。

Fig. 4 は 60°C, 50% 硫酸, Fig. 5 は 80°C, 50% 硫酸中

Fig. 4 Electrode potentials of stainless steels coupled with several Pt-O₂ electrodes in 50% H₂SO₄ at 60°C

でカップルしたステンレス鋼の電位の経時変化で、いずれも実線は白金極への酸素通気、点線は空気通気を示す。白金酸素極とのカップルによるステンレス鋼の不動態維持能力は前述した酸素極のカソード分極特性に対応しており、

(4) 梶野, 佐々木, 神田: 第 14 回腐食防食討論会講演要旨集, (1967), 27.

Pt-Pt, S-Pt-Pt, B-Pt の順にカップル電位が低く、また不動態保持時間が短くなり、酸素通気は空気通気より有効

Fig. 5 Electrode potentials of stainless steels coupled with several Pt-O₂ electrodes in 50% H₂SO₄ at 80°C

であり、また B-Pt および S-Pt-Pt† では酸素極への転換時におけるアノード処理の効果が明らかである。

硫酸温度の影響を示すために Table 3 に 60°C から 90°C までの硫酸中で 3 種の白金極とカップルしたステンレス鋼の不動態持続時間を示す。ただし活性化の兆候を示さないものおよび活性化まで長時間を要するものの一部は、たとえば 50 hr で打ち切り、不動態持続時間を 50 hr 以上と記した。温度上昇によつて不動態維持に必要な電流は増大するが、白金酸素極による電流の供給はそれに対応しないので、不動態持続時間は減少する。たとえば Pt-Pt は空気通気でも通常長時間にわたつて高く安定なカップル電位を示すが、硫酸の温度を 90°C にまで上げると遅い速度ながら電位は降下してゆき 161 hr で活性化した。

カップル電流の変化は電位と関係があるので 60°C, 50% 硫酸中での二、三のカップルについて電流 (ステンレス鋼に対する電流密度として表わした。白金極に対しては 100 倍する) と電位の関係を Fig. 6 に示した。カップル電流の変化には電位の変化に対応して二つの様式があり、Pt-Pt とのカップルのように不動態電位が安定するものでは、電流値は一般に大きくしかも時間に対して減少するのみであり、一方ほかの白金酸素極とのカップルのように電位が低下し続けるものでは、一般に電流は小さいがある電位まで減少するとその後反転して増加してゆき、Flade 電位付近から電流は急速に増大して活性化に到っている。電流が減少し続ける範囲内では同一の経過時間に対して Pt-Pt (O₂), Pt-Pt (Air), S-Pt-Pt_{an} (O₂), B-Pt_{an} (O₂), B-Pt_{an} (Air) の順に電流値は小さくなり、白金酸素極のカソード分極曲線における電流値の傾向と一致している。

また Pt-Pt 極とのカップルの電位電流曲線は Pt-Pt のカ

† カソード分極曲線によると S-Pt-Pt に対するアノード処理の効果は比較的小さかつた。このような相違は S-Pt-Pt 極の調製法のバラツキによるものと考えられる。

ソード分極曲線に類似し、一方他の白金酸素極とのカップル曲線はステンレス鋼の分極曲線に形状が似ている。Fig.1

白金の酸化 ($\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) からなる混成電位であると主張している。Table 2 によると B-Pt に比べ Pt-

Table 3 Elapsed time from coupling to activation of stainless steels

Temperature of 50% H_2SO_4		60°C	80°C	90°C
Pt- O_2 electrodes coupled	B-Pt	Air O_2	20 hr 42 min >45 hr*1	4 hr 12 min 7 hr 28 min
	S-Pt-Pt _{an}	Air O_2	>18 hr*2 >70 hr*1	5 hr 9 min 37 hr 20 min
	Pt-Pt	Air O_2	>50 hr*1 >50 hr*1	>50 hr*1 >50 hr*1
	Without coupling		25 min	9 min

*1 Interrupted at the indicated time ; *2 Interrupted by power stoppage

Fig.6 Current-potential curves by coupling stainless steels with several Pt- O_2 electrodes in 50% H_2SO_4 solution at 60°C

において白金酸素極のカソード分極曲線とステンレス鋼のアノード分極曲線の交点からカップルの電位と電流を推定したが、実際には両電極の分極曲線は時間とともに変化しており、これが実際の電位電流曲線の形状を決定している。

V. 考 察

この報告では B-Pt, Pt-Pt, S-Pt-Pt の 3 種の白金を比較したが、従来の白金酸素極に関する研究では B-Pt 以外の白金を対象にしたものはあまり見当たらないようである。Pt-Pt では実表面積が大きい利点だけでなく白金細粒による触媒活性度の増大が期待され、S-Pt-Pt では Pt-Pt 極の白金黒が除去され易い欠点を除去した上、Pt-Pt より小さいが B-Pt より大きい実表面積を期待した。また B-Pt および S-Pt-Pt では酸素極への転換時にアノード処理も試みたが、これは白金上での酸素還元には本質的に酸化皮膜が必要であるとする Lingan⁽⁵⁾, Hoar⁽⁶⁾らの主張に基づいている。たとえば Hoar は、白金酸素電極の静止電位は PtO 皮膜上における酸素の還元 ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) と裸の

Pt の電位は相当貴であるが、混成電位説によればその理由をつぎのように説明できよう。すなわち Pt-Pt の方が B-Pt に比べて活性が強いので PtO のサイトが多く、したがって PtO 上で行なわれる酸素還元反応の分極が小さく、Pt-Pt の混成電位の方が貴になるのであろう。Table 2 の自然電位は定常値でないといえそのバラツキは相当大きい。本研究では白金および電解液の厳密な前処理は白金極の用途から考えて無意味なので実施しておらず、バラツキの主因はこの点にあると思われる。

Fig.2 の酸素通気分極曲線から Tafel 傾斜を求めると B-Pt は 0.12, S-Pt-Pt は 0.11, Pt-Pt は 0.03 となり、Pt-Pt は自然電位が高い上に Tafel 傾斜も小さいが、一方 B-Pt は自然電位が低い上に Tafel 傾斜が大きい。B-Pt と S-Pt-Pt はともに Tafel 傾斜が約 0.1 であるが、これは平滑白金に対する従来の測定値⁽⁷⁾とはほぼ一致している。前述のように Hoar は酸素電極の自然電位を $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 反応と Pt/Pt-O 反応の混成電位 E_M と考えたが、後者の反応の交換電流が著しく小さいものとみなしてこれを無視し E_M からカソード分極した場合の過電圧と電流の関係式を導くと⁽⁸⁾、つぎのように単一電極系に対する活性化分極の一般式になつた。

$$\eta_c = \frac{RT}{z\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{z\alpha F} \ln i_c$$

(η_c : カソード過電圧, i_c : カソード電流密度, α : 通過係数, i_0 : 交換電流密度)

彼は硫酸中の平滑白金酸素極の Tafel 傾斜実測値がほぼ 0.1 なので式により $\alpha=0.5$ として $z=1$ と算出し、この反応の律速段階として 1 電子反応を推定した (ただし反応全体としては 4 電子反応)。一方、本報告の Pt-Pt の Tafel 傾斜は B-Pt の 1/4 であり、式を用いると $z=4$ と算出され律速段階は 4 電子反応になる。この推定にしたがうと酸素還元反応の機構は B-Pt と S-Pt-Pt ではほぼ同一であるが Pt-Pt はこれと異なっているようである。

(5) J.J. Lingan : J. Electroanal. Chem., 2 (1961), 296.

(6) J.P. Hoar : J. Electrochem. Soc., 109 (1962), 858.

(7) たとえば N. Watanabe and M.A.V. Devanathan : J. Electrochem. Soc., 111 (1964), 615.

(8) J.P. Hoar : J. Electrochem. Soc., 112 (1965), 602.

Fig.2 で見られるように各白金極の Tafel 傾斜部において酸素通気の方が空気通気より大きな電流値 i_c を示しているが、一般に

$$i_c = i_0 e^{-\alpha \eta_c F / RT}, i_0 = k C_r e^{-\alpha F E_0 / RT}$$

なので (k : 反応速度定数, C_r : 反応物質濃度, E_0 : 平衡電位), i_c が酸素分圧に比例するのは当然である。なお分極の小さい範囲で空気通気と不通気の電流値が逆転する場合も図に示されているが、これは白金表面状態のバラツキによるものであろう。その外拡散限界電流が酸素分圧に対応するのは論ずるまでもない。

カップルの電位電流曲線の代表例を Fig.6 に示したが、Pt-Pt とそのほかの白金極では全く異なつた形状を示す。このような曲線の経過はカソードとアノードの両分極曲線の経時変化によるものである。そこで白金酸素極とステンレス鋼を長時間定電位に保持して電流の変化を測定した。この実験はカップル実験の条件と適合させるためつぎのように実施した。ステンレス鋼は窒素通気の条件下で活性状態から直ちに +734 mV の不動態電位に 1 hr 設定した後 5 min 間電流を切断し (白金極を酸素電極へ転換させる時間に対応)、ついで不動態領域内の各設定電位に 20 hr 保持し電流を記録した。白金極は +34 mV で 30 sec 還元処理をした後 +184 mV に 1 hr 保持し、5 min 間電流を切断して酸素または空気を通じ、ついで各設定電位に 20 hr 保持した。

Fig.7 は 60°C, 50% 硫酸中における B-Pt_{an}(Air) とステンレス鋼, Fig.8 は 80°C, 50% 硫酸中における Pt-Pt(O₂)

Fig.7 Potentiostatic polarization curves of stainless steel and B-Pt in 50% H₂SO₄ at 60°C

とステンレス鋼の各設定電位における 1 min, 1, 5, 20 hr 後の電流値を結んでその経時変化を示したものである。Fig.7 により B-Pt_{an} は時間とともに電流は急速に減衰しとくに高電位側でその傾向の強いことがわかる。これは長時間のカソード分極によつて酸素の還元に必要な PtO サイトが減少するためであろう。また Fig.8 により Pt-Pt でも同様な傾向が認められるが、その程度は B-Pt に比べて小さい。Fig.7 と Fig.8 の同一時間における白金酸素極と

ステンレス鋼の曲線の交点を連ねると、両極をカップルした場合の電位電流の経時変化がある程度推定できると考え

Fig.8 Potentiostatic polarization curves of stainless steel and Pt-Pt in 50% H₂SO₄ at 80°C

Fig.9 Comparison between current-potential curves by coupling and curves obtained from intersecting points of potentiostatic curves
*Obtained from Fig.7 and Fig.8

た。Fig.9 はこのようにして求めた電位電流曲線 (点線) とカップルによる実際の曲線 (実線) を比較したものであり、両者は比較的良好な対応を示すが一致するとはいえない。カップルによる電位電流曲線は、電位変化速度が小さくかつ不定な動的定電位法による分極曲線ともみなされるので、純粋な定電位法による電位電流曲線とは一致しないのである。

Fig.7 においてステンレス鋼の曲線群は約 520 mV で交差し、この電位以下では時間とともに電流は増大している。Pt-Pt 以外の白金酸素極では時間とともに電流の減少が著しいので、とくにこの電位以下ではカップルされたステンレス鋼の不動態電位を一定値に保持するのに必要な電流を酸素還元によつて供給することができず、水素極への転移傾向が強められるので、カップル電位は次第に降下速度を早め、ついにステンレス鋼の活性化と白金水素極への転換に到っている。一方 Pt-Pt ではカップルによる分極が小さいので当初からカップル電位は高く、しかも Pt-Pt と

ステンレス鋼の電流減少速度がほぼ適合しているためカップル電位は高い一定値を保持し続ける。

VI. 総 括

(1) 対象とする系で全ての白金酸素極はカップルによりステンレス鋼の不動態保持時間を延長することができる。

(2) カップルによる不動態保持能力は白金酸素極のカソード分極特性に依存し、白金黒白金、焼付白金黒白金、平滑白金の順に低下する。

(3) 酸素極への転換時におけるアノード処理は、とくに平滑白金のカソード分極特性を改善する。ただしこれを実地に応用するには補助電極と小型電源を装備する必要がある。

(4) 白金極は酸素還元反応に関し時間とともに次第に被

毒されるので電流は減少するが、その傾向は平滑白金、焼付白金黒白金、白金黒白金の順に小さくなる。

(5) 性能上は白金黒白金極が最も優れているが、白金黒は脱落し易いので、実用上は最も簡便な平滑白金-酸素極が対象となろう。この電極とのカップル(面積比 100)でも、60°C, 50% 硫酸中で 25 hr 以上にわたって SUS 32 ステンレス鋼を不動態に保持することができた。

(6) この種の活性化防止法をさらに効果的に実施するには、白金黒白金程度の酸素還元能力を持ち、しかも白金黒のような物理的欠陥のない酸素電極を開発する必要がある。焼付白金黒白金はその方向への試みであつたが、実用の場合の大型極に対する処理法に問題があるうえ、性能上も白金黒に匹敵する成績を示すには到らなかつた。

終始研究に協力された 東京工業試験所 佐々木英次研究員に厚く謝意を表したい。