



# ラマン分光法を用いた 高温ナトリウム化合物分析法の研究

上野 文義 大鳥 範和\*

大洗工学センター 要素技術開発部  
\*大洗工学センター 要素技術開発部 客員研究員

Study of Raman Spectroscopic Analysis Method for Sodium Compounds at High Temperature

Fumiyoshi UENO Norikazu OHTORI\*

Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center

\* Visiting Research Fellow, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center

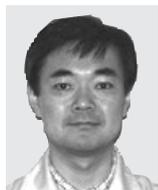
空气中にさらされた高温の金属ナトリウムは、酸素や水分と反応して酸化物 ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) や水酸化物 ( $\text{NaOH}$ ) を含む高温高腐食性の溶融体を形成する。この溶融体は鉄鋼材料を腐食し、腐食生成物として種々のナトリウム鉄複合酸化物を生成する。この腐食反応機構の解明に資するため、本研究では、ラマン分光法を用いた高腐食性のナトリウム化合物の分析技術開発を行い、化合物中に含まれる化学種の挙動を調べた。まず、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  等の基本的なナトリウム化合物について、室温から1,073Kまでの基礎的なラマンスペクトルを測定した。次に、腐食環境を模擬した過酸化イオンを含む高温の  $\text{NaOH}$  溶媒の分析を行った結果、823Kまでの温度範囲で過酸化イオンの検出に成功し、安定に存在して腐食反応に寄与し得ることを示した。さらに、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 等のナトリウム鉄複合酸化物の測定を行い、573K以下の温度において各々のラマンスペクトルの特徴に基づき種々の複合酸化物が相互に識別可能であることを明らかにした。

*High temperature sodium on exposure to air produces a corrosive melt including  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  and  $\text{NaOH}$  after reaction with oxygen and moisture. If the melt contacts steel, several sodium iron complex oxides will be produced by the corrosion reaction. To contribute to elucidation of the corrosion mechanism, the Raman spectroscopic technique for analysis of strongly corrosive sodium compounds was developed and the behavior of corrosive chemical species in the compounds was investigated. Several Raman spectra of a series of typical sodium compounds such as  $\text{Na}_2\text{O}_2$  were measured in the range from room temperature to 1,073K. Subsequently, a simulated corrosive mixture of molten sodium hydroxide with peroxide was investigated, and peroxide ion was detected up to 823K. Thus, peroxide ion can be a corrosive chemical species in the melt at high temperature. Moreover, Raman spectra obtained for several sodium iron complex oxides, e.g.  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ , indicate that each oxide can be identified up to 573K.*

## キーワード

ラマン分光法, 高温, ナトリウム化合物, 溶融体, 過酸化イオン, 水酸化物, イオン, 腐食, ナトリウム鉄複合酸化物

*Raman Spectroscopy, High Temperature, Sodium Compounds, Melt, Peroxide, Hydroxide, Ion, Corrosion, Sodium Iron Complex Oxide*



上野 文義

新材料研究グループ所属  
副主任研究員  
構造材料の長時間健全性維持技術の開発及びラマン分光分析法による高温Na化合物分析技術の開発に従事



大鳥 範和

新材料研究グループ所属  
客員研究員  
新潟大学大学院 自然科学研究科 情報理工学専攻 助教授  
理学博士

## 1. はじめに

空气中にさらされた高温の金属ナトリウムは、酸素や水分と反応して酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}$ )、過酸化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) 及び水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) 等を発熱的に生成し、高温の溶融体を形成することが知られている。このナトリウム化合物溶融体 (以下、Na化合物溶融体) が鉄基材

料と接触して高温下で腐食反応が起こるとき、生成するナトリウム 鉄複合酸化物（以下、NaFe 複合酸化物）の化学的組成が温度・塩基度・酸素ポテンシャルに依存して変化することが知られている。すなわち、高塩基度・低酸素ポテンシャルの場合には「NaFe 複合酸化型腐食」反応の結果、主として $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ が生成し、逆に低塩基度・高酸素ポテンシャルの場合には「溶融塩型腐食」反応の結果、主として $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ や $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ などが生成する<sup>1)</sup>。特に、溶融塩型腐食は、高湿雰囲気によりNaOHを溶媒とするNa化合物溶融体が形成され、かつ燃焼によって生じたナトリウム酸化物( $\text{Na}_2\text{O}_2$ を含む)に由来する過酸化イオン( $\text{O}_2^{2-}$ )が溶融体中に存在する場合に起こると考えられ、その腐食速度はNaFe 複合酸化型のそれと比べて5倍程度高いとされている<sup>1)</sup>。

このようなNa化合物溶融体と鉄基材料との反応機構を解明するには、Na化合物溶融体を持つ化学的活性や腐食性によって生じる実験的困難を克服し、腐食反応に直接寄与するイオン等の化学種を検出する分析手法を開発する必要がある。

高温かつ高腐食性の溶融体の直接的な分析方法としては、レーザーラマン分光分析法がある。この方法は、X線回折法と同様に、スペクトルや回折パターンとの照合に基づく物質同定法として一般的に用いられる手法であるが、分子構造を有する化学種の同定に優れていることや、液体への適用や雰囲気制御が比較的容易であることが特徴である。ラマン分光法の高温領域への展開は比較的新しく、最近では高温試料の分析<sup>2)</sup>や、高腐食性溶融体の分析<sup>3)</sup>の報告例が知られているが、適用例は多くない。Na化合物については、基本的な物質( $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaFeO}_2$ )の室温における数例の報告<sup>3,9)</sup>がある程度で、高温での測定例<sup>10)</sup>はNaOHと $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 以外は見当たらない。

このような背景から、本研究では、高温のNa化合物及びその溶融体中に含まれて、鉄基材料との腐食反応に寄与するイオン等の化学種を直接検出して分析することを目的に、ラマン分光法を用いた分析技術の開発及びラマンスペクトルデータの取得を行った。

まず、高温高腐食性のNa化合物を分析するための観察容器を製作し、種々のNa化合物の高温ラマン分光分析を行った。また、溶融塩型腐食を模擬した高温NaOH溶媒中において腐食性化学種とさ

れている $\text{O}_2^{2-}$ の安定性について検討した。さらに腐食生成物であるNaFe 複合酸化物のラマン分光法による識別性について検討を行った。本報告では、以上の結果について述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料調製方法

ラマンスペクトル測定に用いた試料を表1及び表2にまとめた。表1に示した市販の試薬をそのまま、あるいは表2に示す方法に基づいて調製し実験に供した。これらの試料は空気や湿分による変質を防ぐため、アルゴン(Ar)ガス雰囲気(通常状態で露点 $-80^\circ\text{C}$ 、酸素濃度1 ppm程度)のグローブボックス(以下、GB)中で取扱った。

NaOHと $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ あるいは超酸化カリウム( $\text{KO}_2$ )との混合試料の調製は、表2に示す方法により行った。NaOHは一般に不純物として $\text{H}_2\text{O}$ を

表1 供試試料

試薬名	化学式	純度
水酸化ナトリウム	NaOH	99%
過酸化ナトリウム	$\text{Na}_2\text{O}_2$	95%
無水炭酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	99.5%
超酸化カリウム	$\text{KO}_2$	96%
ナトリウムフェライト	$\text{NaFeO}_2$	99%

表2 混合試料及び合成試料の調製方法

No.	測定試料	調整方法
1	$\text{Na}_4\text{FeO}_3$ 合成試料	$\text{FeO}+2\text{Na}_2\text{O}$ 混合粉末から反応合成
2	$\text{Na}_5\text{FeO}_4$ 合成試料	$5\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合粉末から反応合成
3	$\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 合成試料	$3\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合粉末から反応合成
4	$\text{NaFeO}_2$ 合成試料	$\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合粉末から反応合成
5	NaOH- $\text{Na}_2\text{O}_2$ 系混合試料	加熱溶解したNaOHに、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ を投入し混合
6	NaOH- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 系混合試料	加熱溶解したNaOHに、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を添加し混合
7	NaOH- $\text{KO}_2$ 系混合試料	加熱溶解したNaOHに、 $\text{KO}_2$ 投入し混合

注1) No. 1 ~ 4 に用いた $\text{Na}_2\text{O}$ は市販のものを真空加熱により高純度化した。

注2) No. 5 ~ 7 に用いたNaOHはArガス置換グローブボックス中で573K×30分以上加熱溶解し水分を除去した。混合もグローブボックス中で行った。

含んでいるので、ほかの試料との混合前にあらかじめGB中の開放系の電気炉内にて573K以上に30分以上保持して脱水を行った。また、表2に示すNaFe複合酸化物は別途検討された合成方法<sup>(1)</sup>に基づき高純度の試料を調製した。

合成後の試料はGB中にて密閉容器中に保管し、測定直前に取り出した。

## 2.2 ラマン分光分析実験方法

レーザーラマン分光システムの構成概要を図1に、また各部の仕様を表3に示す。励起光源であるArレーザー光の波長は、高温での輻射の影響を低減するため可視領域の中で比較的波長の短い488nm(青色)を用い、出力は20~100mWとした。レーザー光にノイズとして含まれるほかの波長の光を排除するため、レーザー照射光学系に488nmのバンドパスフィルタを用いた。試料の上

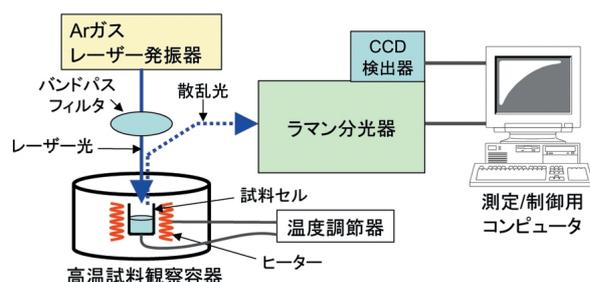


図1 レーザーラマン分光システムの概要

表3 ラマン分光分析装置の仕様

機 器	仕 様
可視光レーザー発振器	形式：NEC製CLG2165型 アルゴンガスレーザー 2Wタイプ 発振波長：514.5nm(800mW), 488nm(700mW), 他 発振モード：横方向単一(TEM <sub>00</sub> ) ビーム直径(1/e <sup>2</sup> の点)：約1.2mm
分光器	形式：JOBIN YVON製RAMANOR T64000型 トリプルモノクロメーター 焦点距離：640mm(全三段) グレーティング：1,800gr/mm PACコーティング
CCD検出器	形式：Instruments S.A Inc 製 SPECTRUM ONE液体窒素冷却型 CCDチップ：1,024×256pixelsまたは 2,000×800pixels
ソフトウェア	形式：JOBIN YVON製 SpectraMax (MS-DOS6.2)または, DILOR S.A 製 LabSpec v3.01 (Windows95 & 98 SE)

方から励起レーザー光を入射し、入射光に対して後方散乱の幾何配置において、試料表面からのラマン散乱光を観測した。散乱光は、三重回折格子を備えたラマン分光器に導き、得られたスペクトルの強度はCCD(電荷結合素子, Charge Coupled Device)検出器により測光した。測定時間は試料からの散乱強度によって適宜決定した。個々の測定条件は、測定結果の図中に示した。

高温下でNa化合物を安定に保持しつつラマン分光分析実験を行うために設計・製作した高温試料観察容器を図2に示す。これはGBに入れることができる大きさの円筒形のステンレス製密閉容器である。容器ふたの中央部には試料へのレーザー照射とラマン散乱光集光のための石英ガラス製の窓を取り付けている。容器内には、小型電気抵抗加熱炉を設置され、最高1,073Kまで試料を昇温することが可能である。試料は金属ジルコニウム(Zr)製のつぼ型のセルに入れ、高温試料観察容器中の加熱炉内にセットした。この作業はGB中で行い、試料容器内はGBと同じArガス雰囲気を保った。なお、高温試料観察容器はあらかじめGB中で開放した状態で673Kに加熱保持して内部の断熱材などの脱水を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 Na化合物のラマン分光分析結果

初めに基本的なNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>単成分系のラマンスペクトルの測定結果について述べる。

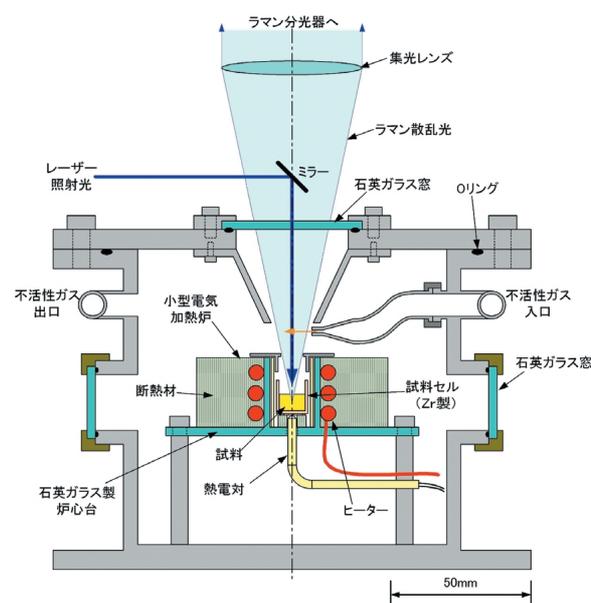


図2 高温試料観察容器の断面図

図3に $\text{Na}_2\text{O}_2$ のラマンスペクトルの温度変化を示す。図中横軸はラマンシフト（単位は $\text{cm}^{-1}$ ）、縦軸はラマンスペクトルの強度（任意の単位）であり、以下同様である。また、図中の鋭いピーク（スパイクノイズ）は宇宙線に起因してCCD検出器が発するノイズと考えられている。300 $\text{cm}^{-1}$ 以下の複数のピークは格子振動によるピーク、室温（R.T.）~673Kにおいて見られる700~800 $\text{cm}^{-1}$ の二つのピーク（773~873Kでは一つに見える）は $\text{O}_2^{2-}$ のピークである。後者の二つのピークは結晶格子中において環境の異なる二つの位置における $\text{O}_2^{2-}$ の伸縮振動モードに帰属されている<sup>3)</sup>。本結果から、 $\text{O}_2^{2-}$ は873Kまで $\text{O}_2^{2-}$ の状態が存在し得ることがわかる。1,140 $\text{cm}^{-1}$ 付近に観測されるピークは超酸化イオン（ $\text{O}_2^-$ ）に帰属される<sup>3,5,12)</sup>。 $\text{O}_2^-$ は $\text{Na}_2\text{O}_2$ 試料を用いた過去の実験においても検出されており<sup>3)</sup>、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 等の超酸化物として試料中に不純物として含まれていると考えられる。温度の上昇とともにピークの位置が若干ずれるが、 $\text{O}_2^-$ のピークは773Kまで明瞭に観測された。この温度までの測定例はほかにもいくつか報告されており<sup>6,13,14)</sup>、873Kにおいてもピークが確認できるので、この温度までは $\text{O}_2^-$ がある程度安定に存在すると考えられる。

図4には、 $\text{NaOH}$ のラマンスペクトルの温度変化を示す。400 $\text{cm}^{-1}$ 以下の複数のピークは $\text{Na}_2\text{O}_2$ の

場合と同様に格子振動によるもので、573K以上（融点以上）では融解によって消失した。水酸化物イオン（ $\text{OH}^-$ ）の伸縮振動モードのピークは3,600~3,630 $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れる<sup>10)</sup>が、573~773Kでは $\text{OH}^-$ の配向がランダム化するため、ピークは低波数側にシフトし、かつ半値幅が拡幅化すると考えられる。

図5には、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ のラマンスペクトルの温度変化を示す。 $\text{CO}_3^{2-}$ によるピークが1,050~1,080 $\text{cm}^{-1}$ 付近に現れ、1,073Kまで明瞭に存在する。このピークは、全対称伸縮振動モードに帰属されている<sup>3,6)</sup>。このピークは $\text{NaOH}$ においても検出されたが、これは $\text{NaOH}$ 中に不純物として含まれているものと考えられる。

$\text{Na}_2\text{O}_2$ の測定において観測された $\text{O}_2^-$ のピークについて詳細に調べるため、 $\text{KO}_2$ の測定を行った。図6に $\text{KO}_2$ のラマンスペクトルの温度変化を示す。 $\text{O}_2^-$ のピーク（1,140 $\text{cm}^{-1}$ 付近）は、673Kまで観察されたが723Kでは見られなくなった。また、不純物と見られる $\text{CO}_3^{2-}$ のピーク（1,050 $\text{cm}^{-1}$ 付近）が673Kまで認められたが、これも723Kでは消失した。同じく不純物と思われる $\text{OH}^-$ のピーク（3,600 $\text{cm}^{-1}$ 付近）も検出されたが、723Kのときかろうじてピークが認められる程度であった。以上のように723Kでピークがほとんど消失する原因は、次に述べるように試料の黒変による光の

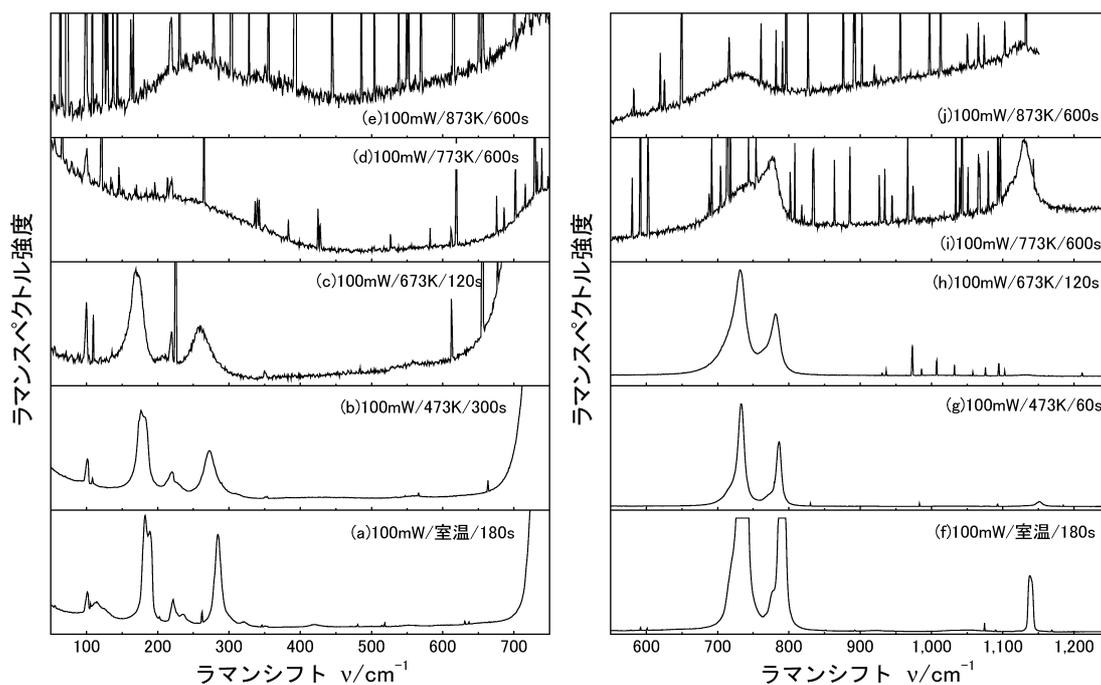


図3  $\text{Na}_2\text{O}_2$ のラマンスペクトルの温度変化

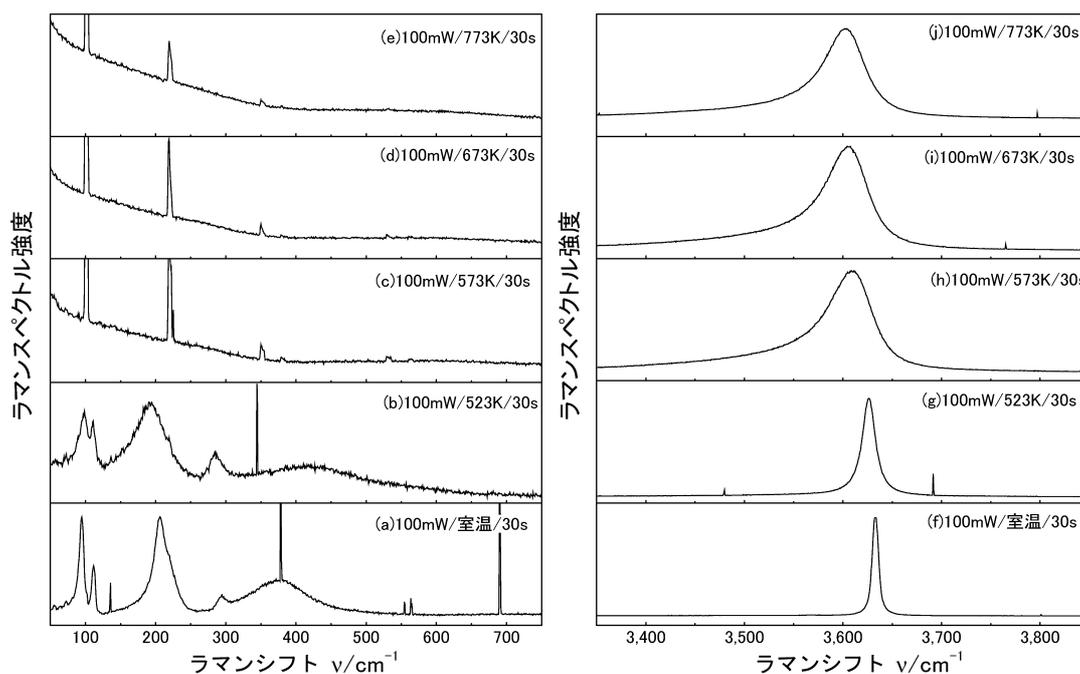


図4 NaOHのラマンスペクトルの温度変化

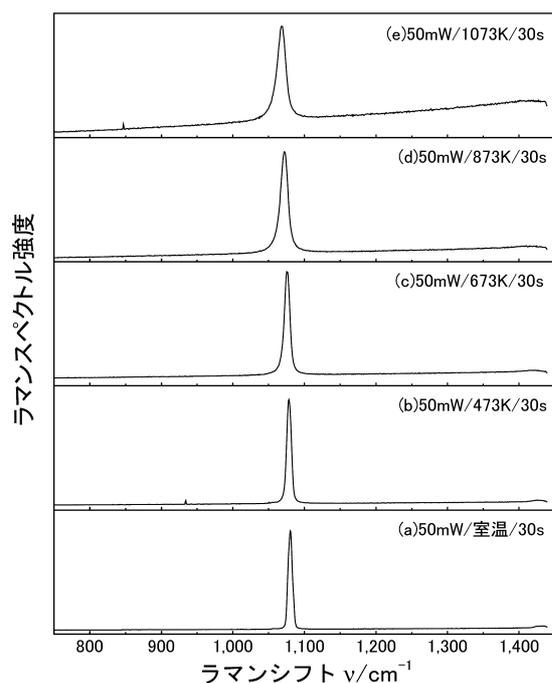


図5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ のラマンスペクトルの温度変化

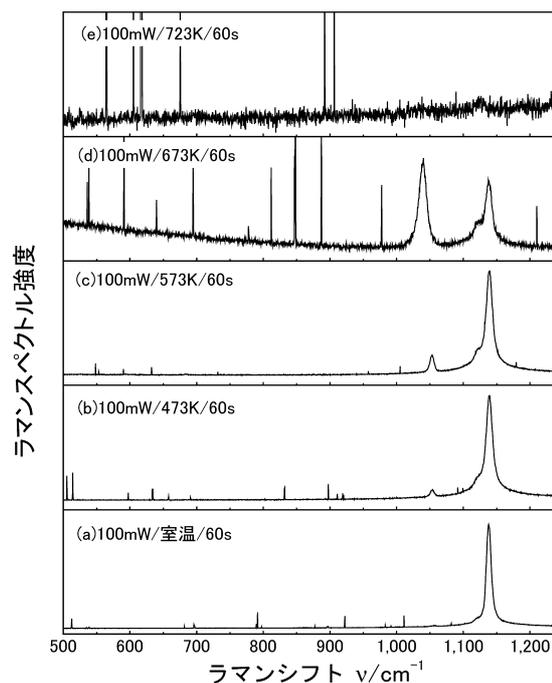


図6  $\text{KO}_2$ のラマンスペクトルの温度変化

吸収によるものと考えられる。

$\text{Na}_2\text{O}_2$ は室温で淡黄色、 $\text{KO}_2$ は室温でやや薄い黄色であるが、ともに673K付近から茶色に変色し始め723Kでは黒色となった(写真1参照)。可視レーザー光によるラマンスペクトルの測定では、高温になるほどピークの減衰が著しく、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ の場合は873Kで、 $\text{KO}_2$ の場合は723Kでピークはほとんど

得られなくなった。この現象は、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ の光吸収スペクトルの測定において、温度上昇とともに吸収ピークが紫外光領域の380nmから可視光領域の450nmへと長波長側に移動する結果からも確認されている<sup>15)</sup>。この原因を解明するには、今後これら化合物の結晶構造や電子状態の温度変化に関する検討が必要である。

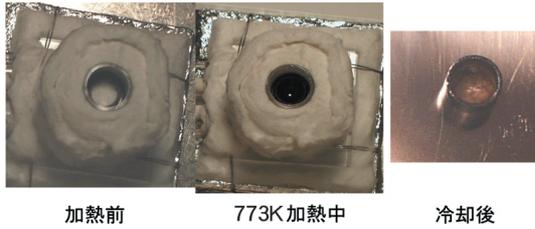


写真1 NaOH KO<sub>2</sub>系試料の加熱前後の色の变化 (Arガスグローブボックス中、773K加熱)

3.2 NaOH 溶媒中の過氧化物イオンの分析結果

図7にはNaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合系のラマンスペクトルの温度変化を示す。O<sub>2</sub><sup>2-</sup>の複数のピークは、室温におけるNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>単成分系の場合(図3参照)と異なり、730cm<sup>-1</sup>付近にピークは現れず780cm<sup>-1</sup>付近のピークのみが現れた。しかし、473K以上では、780cm<sup>-1</sup>付近のピークよりも強度が小さいものの730cm<sup>-1</sup>付近にもピークが現れた。これらのピークは673Kまで認められるが、773Kではバックグラウンドの上昇とともに見えなくなった。NaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系のOH<sup>-</sup>のピークの温度変化は、単成分系のNaOHの場合(図4参照)と同様であった。

図8にNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とNaOHのそれぞれ単成分系とNaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系のラマンスペクトルを、同じ温度、同じ波数領域ごとに比較して示す。O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のピークの温度変化を比較すると、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>のピーク(700~800cm<sup>-1</sup>付近)が室温において上述のように混合系とNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>単成分系とで異なっている。この現象は、室温ではO<sub>2</sub><sup>2-</sup>の一つの伸縮振動モードのみが生じ得る環境にあったが、昇温することによって、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>単独の場合(図3参照)のように、

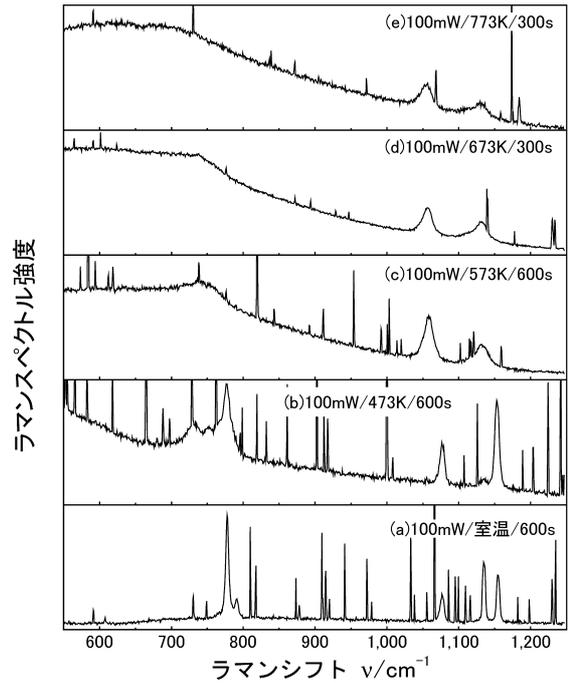


図7 NaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系のラマンスペクトルの温度変化

ほかの環境に位置するO<sub>2</sub><sup>2-</sup>の一つの伸縮振動モードが現れたものと考えられる。

O<sub>2</sub><sup>-</sup>のピーク(1,140cm<sup>-1</sup>付近)は、室温~473Kでは2本に分離した(図7参照)が573~773Kでは1本となり、773KまでO<sub>2</sub><sup>-</sup>の状態で存在することがわかった。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のピーク(1,050cm<sup>-1</sup>付近)はNaOHとの混合によって現れることが明らかであり、773Kまで確認できた。

以上のように、混合系で観測されたピークは、O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のピークについておおむねNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及びNaOH単成分系のピークを重ね合わせた形に

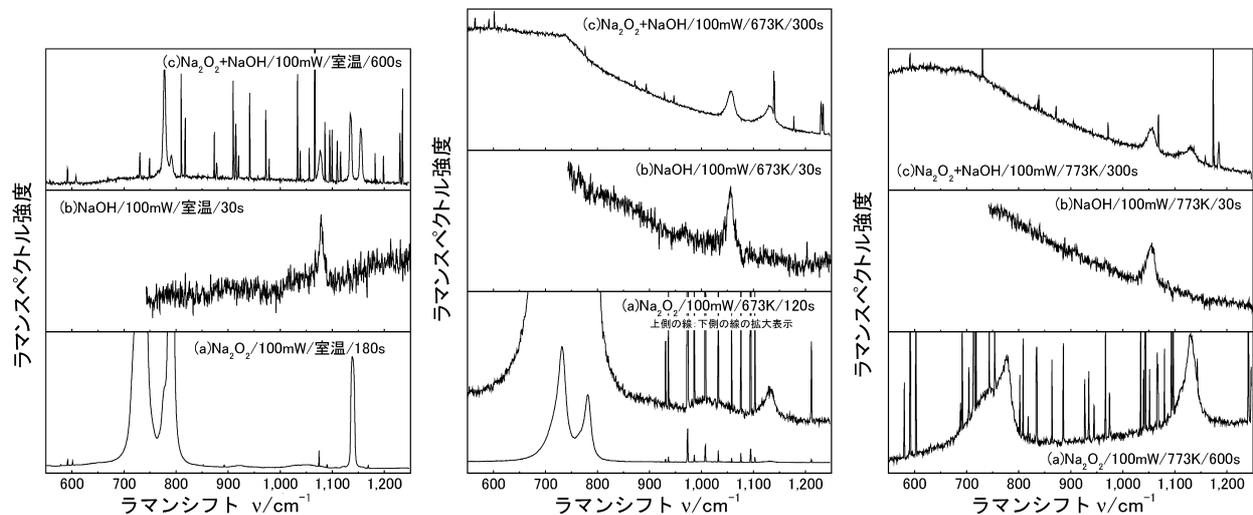


図8 NaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系とNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及びNaOH単元系のラマンスペクトルの比較

なっており, NaOH 溶媒中でも比較的安定に存在することがわかった。

図9にNaOH Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>混合系のラマンスペクトルの温度変化を示す。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のピークは, NaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系の場合(図7及び8参照)と同様に773Kまで明瞭に観測され, この温度までは安定して存在することがわかった。このピークは, O<sub>2</sub><sup>-</sup>のピークに近い位置にあるが, ピークのシフトが少なく安定して存在することがわかったので, 両者を容易に判別できるものと考えられる。

NaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合系との比較のため, 図10にNaOH KO<sub>2</sub>混合系のラマンスペクトルの温度変化を示す。室温ではO<sub>2</sub><sup>2-</sup>のピーク(700~800cm<sup>-1</sup>)が観測されたが473K以上では消滅した。このピークはKO<sub>2</sub>単成分系の場合には観測されなかったので, NaOH KO<sub>2</sub>混合試料の調製の際にKO<sub>2</sub>のO<sub>2</sub><sup>-</sup>が一部分解してO<sub>2</sub><sup>2-</sup>が生成したものと考えられる。O<sub>2</sub><sup>-</sup>のピークは室温では二つのピークとして現れた。これはNaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合系で観測された現象と類似している(図7及び8参照)。O<sub>2</sub><sup>-</sup>のピークは773Kまで認められ, 823Kでは消失した。しかしCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及びOH<sup>-</sup>のピークは823Kでも認められた。この結果は, この温度付近でのO<sub>2</sub><sup>-</sup>の分解消失を示唆するものと考えられる。673KのNaOH Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合系の場合には, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>のピークはバックグラウンドの上昇によって隠れるものの, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>単

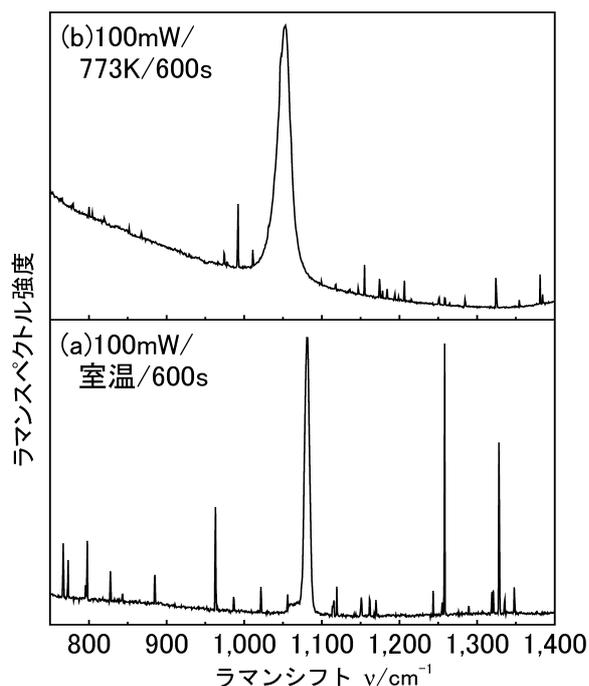


図9 NaOH Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系のラマンスペクトルの温度変化

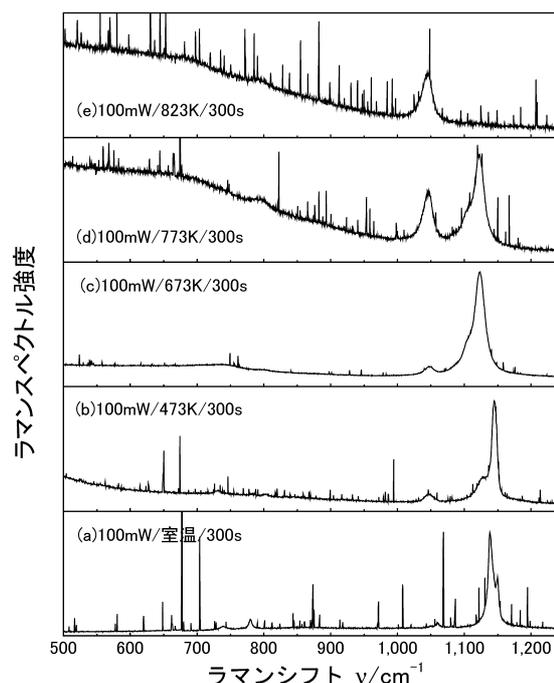


図10 NaOH KO<sub>2</sub>系のラマンスペクトルの温度変化

成分系の場合に明瞭にピークが現れることから類推すれば, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>は存在している可能性は否定できない。一方, 673KにおけるO<sub>2</sub><sup>-</sup>のピークは明瞭であり, 安定に存在していると考えられる。773Kの場合にはO<sub>2</sub><sup>2-</sup>の存否は不明であるが, O<sub>2</sub><sup>-</sup>のピークは明瞭でありその存在を確認することができる。KO<sub>2</sub>をNaOHと混合するとやはり強く着色するものの, 773KまではO<sub>2</sub><sup>-</sup>のピークは明瞭に観測できた。

### 3.3 NaFe 複合酸化物のラマンスペクトル

#### (1) Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>の分析結果

図11に室温から573Kまで昇温した場合のNa<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>のラマンスペクトルの変化を示す。室温において見られた600cm<sup>-1</sup>付近のピークは, 373Kにおいて小さくなり, 473K以上では670及び1450cm<sup>-1</sup>付近にピークが現れた。573Kの場合には, 670cm<sup>-1</sup>付近のピークのほかに, 1450cm<sup>-1</sup>付近のピークが1370cm<sup>-1</sup>付近にシフトする現象が見られた。このシフトしたピークは, 試料冷却後も戻ることはなかった。

上記のような加熱によるピークのシフトが見られたため, 確認のためレーザー出力の変化に対するスペクトルの変化を観測した。その結果を573Kに加熱した場合と比較して図12に示す。レーザー出力20mWの場合, Na<sub>4</sub>FeO<sub>3</sub>のピークは600cm<sup>-1</sup>付近に見られ, ほかには見られなかった。しかし,

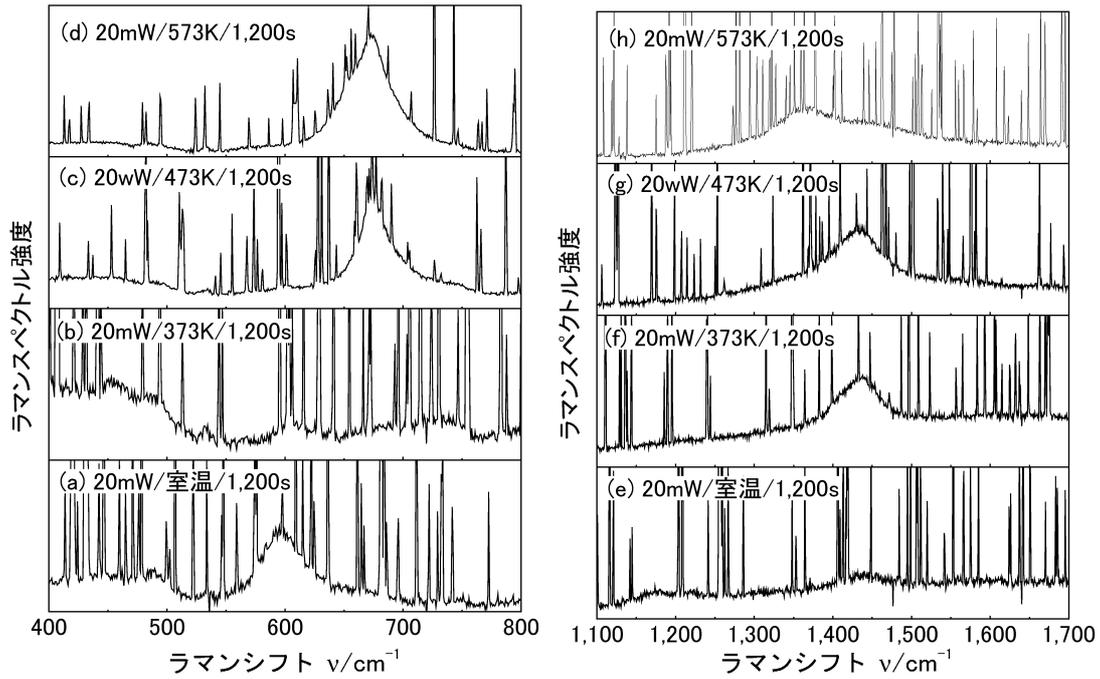


図11  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ のラマンスペクトルの温度変化

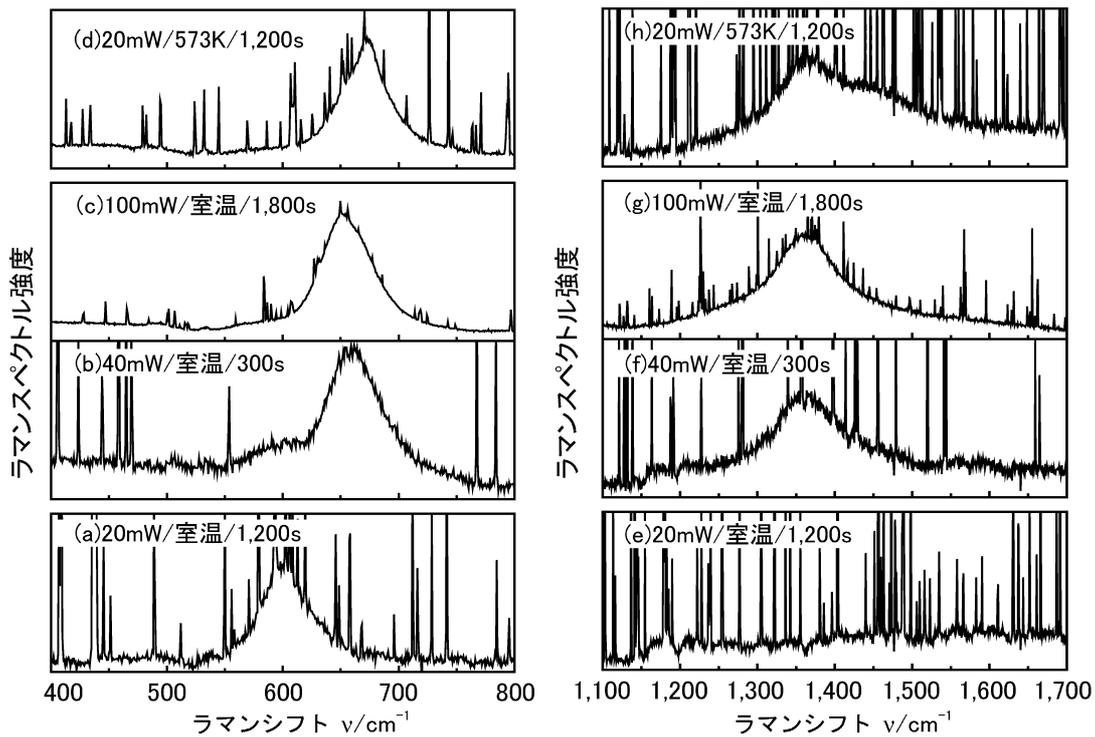


図12  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ のラマンスペクトルの励起光強度と温度変化の比較

レーザー出力を40mWあるいは100mWに増加すると、 $600\text{cm}^{-1}$ のピークは消え、代わって $670$ 及び $1,370\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが現われた。このピークのシフトは、 $573\text{K}$ に加熱した場合とほぼ同じであることがわかった。また、レーザーを照射したスポットの $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ は濃い褐色から白色に変色し

た。これらのピークの変化はレーザー照射の前後で不可逆的で、 $100\text{mW}$ 出力のレーザーを照射したスポットを $20\text{mW}$ 出力で再度測定しても元に戻ることはなかった。

この結果から、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ の特徴的なラマンスペクトルはレーザー出力 $20\text{mW}$ のときに得られ、そ

のピークは $600\text{cm}^{-1}$ 付近にあることがわかった。

この試料の構造変化を調べるため $573\text{K}$ まで加熱する前とした後のX線回折分析を行って比較したところ、両者の回折パターンに相違点はなく、加熱後も $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の結晶構造が維持されていることが明らかになった。

## (2) $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 及び $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ の分析結果

図13に $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ のラマンスペクトルの温度変化を示す。低波数側の $220, 280, 350\text{cm}^{-1}$ 付近にほぼ同じ強さのピークが見られ、また $650\text{cm}^{-1}$ 付近を中心に強いピークが観測された。このピークを細かく見ると、 $630$ 及び $670\text{cm}^{-1}$ 付近の二つのピークが重なっているように見える。これらのピークはほかとは異なるものであり、 $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ の特徴的なピークと考えられる。一方、 $1,100\sim 1,500\text{cm}^{-1}$ 領域で観測されたピークは、温度により複雑な変化を示した。

図14には $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ のラマンスペクトルの温度変化を示す。ピークは、 $240, 380$ 及び $640\text{cm}^{-1}$ 付近に認められた。ただし、レーザー出力 $100\text{mW}$ のときには $640\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク強度が著しく低下した。また、 $1,280\text{cm}^{-1}$ にもピークが観測されたが、温度上昇とともに変化した。

上記の $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ と $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ のスペクトルにおいては、室温 $\sim 673\text{K}$ において $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ の範囲でスペクトルの大きな温度変化は認められなかった。

## 4. 考察

### 4.1 NaOH 溶媒中での酸化物イオンの安定性の検討

$\text{O}_2^{2-}$ 及び $\text{O}_2^-$ のNaOH溶媒中での安定性について検討する。 $\text{O}_2^{2-}$ のピークは、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 単成分系の場合には $873\text{K}$ まで(図3参照)、NaOH- $\text{Na}_2\text{O}_2$ 混合系の場合には $773\text{K}$ まで(図7参照)確認できた。また、NaOH- $\text{KO}_2$ 混合系では、 $823\text{K}$ まで(図10参照)確認できた。これらの試料は、各設定温度に到達後最低20分以上保持した後に測定に供しており、測定時間を加えると、各温度での測定終了までに30分程度保持していることになる。したがって、30分間程度の加熱保持条件下では、単成分系の場合には $873\text{K}$ まで、NaOH溶媒中では $823\text{K}$ までの温度範囲で $\text{O}_2^{2-}$ は安定に存在すると考えられる。

一方、 $\text{O}_2^-$ のピークは、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 単成分系の場合には $873\text{K}$ まで(図3参照)、 $\text{KO}_2$ 単独の場合には $673\text{K}$ まで(図6参照)確認できた。これらとNaOHとの混合系の場合には $773\text{K}$ まで(図7及び10参照)確認できたが、 $823\text{K}$ では消失した。これらの測定においても測定終了までに各温度で30分程度保持している点は上記と同様である。したがって、30分間程度の加熱保持条件下では、単成分系の場合には $873\text{K}$ までの温度範囲、NaOH溶媒中では $773\text{K}$ までの温度範囲では、 $\text{O}_2^-$ はある程度安定に存在

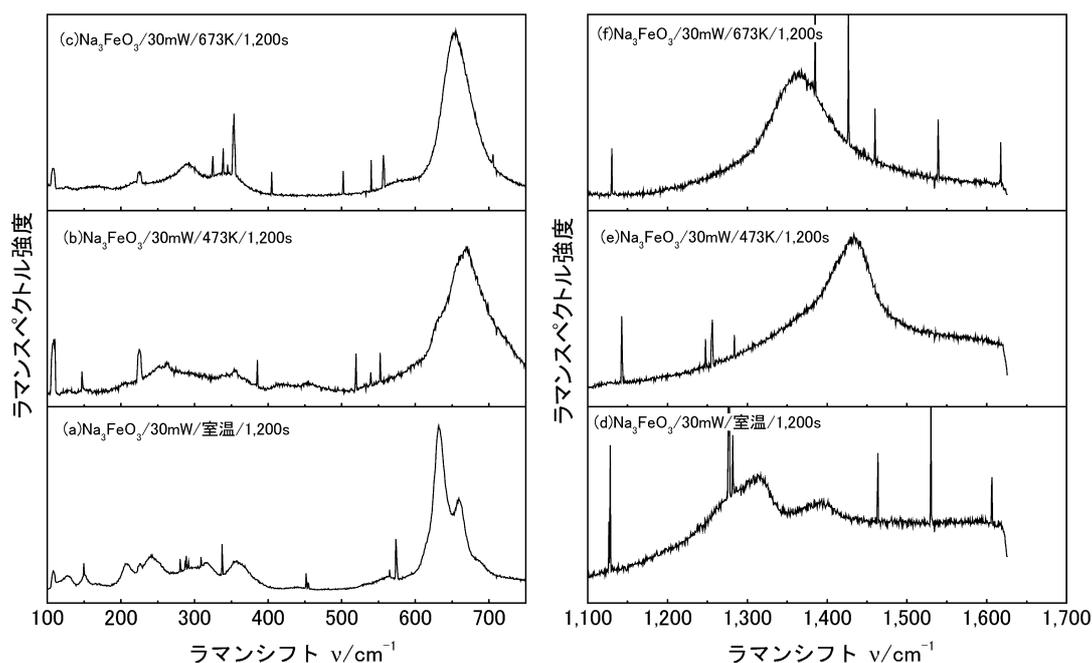


図13  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ のラマンスペクトルの温度変化

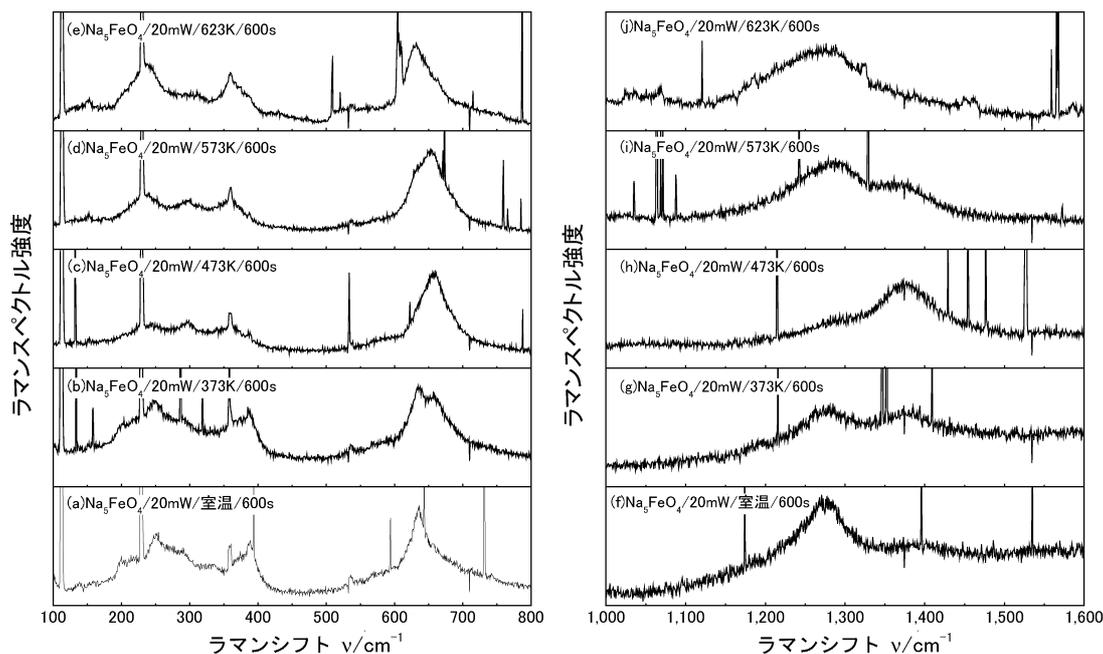


図14  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ のラマンスペクトルの温度変化

すると考えられる。また、 $\text{NaOH}-\text{KO}_2$ 混合系の測定結果(図10)に着目すると、773Kでの測定から823Kでの測定まで約30分間を要したが、その間に $\text{O}_2^-$ のピークが消失したと考えられる。本実験では酸素濃度を測定していないので、 $\text{O}_2^-$ が反応によって $\text{O}_2$ に変化したか否かは不明である。一方、823Kにおいて $\text{O}_2^{2-}$ ピーク強度の上昇は特に認められなかったため、 $\text{O}_2^-$ が $\text{O}_2^{2-}$ に変化する反応は生じていないと考えられる。

融点や分解温度を調べると、 $\text{KO}_2$ の融点は653K<sup>16,17)</sup>、 $\text{KO}_2$ が $\text{KO} + (1/2)\text{O}_2$ に分解し $\text{O}_2$ を発生する温度が753K<sup>16)</sup>あるいは698K<sup>17)</sup>と報告されている。また $\text{Na}_2\text{O}_2$ の融点は約948Kである。これを測定結果と比較すると、 $\text{NaOH}-\text{KO}_2$ 混合試料の場合に773Kまで $\text{O}_2^-$ が存在し、823Kではピークが消失したが、これは $\text{KO}_2$ が $\text{KO} + (1/2)\text{O}_2$ に分解する温度とほぼ一致する。一方、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 単成分系の場合には873Kまで $\text{O}_2^-$ の存在が認められたが、これは $\text{Na}_2\text{O}_2$ の融点がこの温度より高く固体で存在するためと考えられる。

したがって、今回のような低酸素分圧下での実験の範囲では、823K以上では、 $\text{NaOH}$ 溶媒中に $\text{O}_2^-$ は優位な量として存在し得ず、また473K以上で $\text{O}_2^-$ が分解して $\text{O}_2^{2-}$ を生成する現象は見られていないので、 $\text{O}_2^-$ は823K以上では「溶融塩型腐食」に影響を及ぼすことはなく、腐食を支配する $\text{O}_2^{2-}$ の供

給源になることはないと考えられる。

一方 $\text{O}_2^{2-}$ については、773~873Kまでは確認でき、この温度領域までは腐食性化学種として $\text{NaOH}$ 溶媒中に存在する可能性を実証できた。しかしながら、それ以上の温度での挙動は電気炉や加熱中の試料セルなどからの輻射あるいは蛍光によるバックグラウンドの上昇によりピークが埋もれてしまい、これまでのところ測定不可能であった。今後、この問題への対応策として、①観測可能な温度において $\text{O}_2^{2-}$ のラマンスペクトルの長時間にわたる時間変化を調べる、②昇温前後での $\text{O}_2^{2-}$ のラマンスペクトルの変化を調べる、③光吸収や加熱による輻射の影響を避けるための装置の改良あるいは紫外線レーザーを用いたラマンスペクトル測定を行うことが考えられる。現在、上記のうち②及び③について検討に着手し、より高温での $\text{O}_2^{2-}$ の検出を試みている。

#### 4.2 $\text{NaFe}$ 複合酸化物のラマンスペクトルの比較検討

合成した $\text{NaFeO}_2$ 及び市販の $\text{NaFeO}_2$ を含めた一連の $\text{NaFe}$ 複合酸化物の室温でのラマンスペクトルの比較を図15に示す。すべての $\text{NaFe}$ 複合酸化物のスペクトルでは、共通して500~700 $\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが観察された。 $\text{NaFeO}_2$ では560 $\text{cm}^{-1}$ 付近、 $\text{NaFeO}_2$ では600 $\text{cm}^{-1}$ と720 $\text{cm}^{-1}$

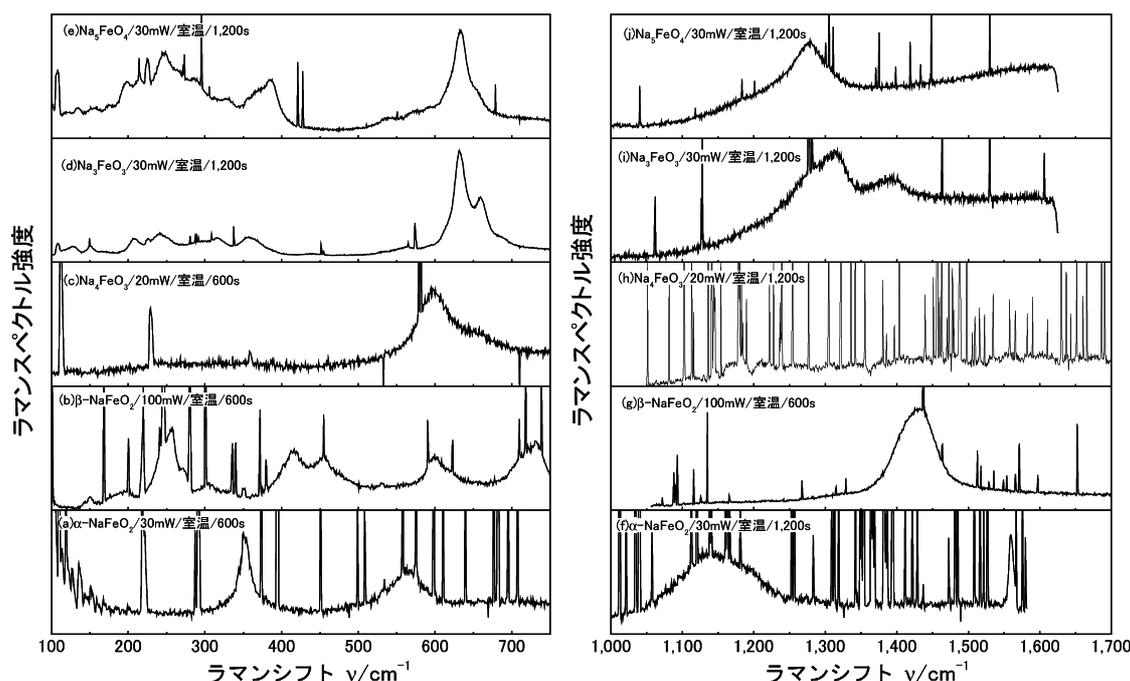


図15 NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの比較

付近,  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  の場合は  $600\text{cm}^{-1}$  付近,  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の場合は  $630$  及び  $670\text{cm}^{-1}$  付近の二つのピークの重なりとして,  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の場合には  $640\text{cm}^{-1}$  付近にそれぞれピークが認められた。これらによって, 互いに区別することが可能であるので, ラマンスペクトルにおける各々の特徴的なピークと考えることができる。さらに,  $1,100 \sim 1,500\text{cm}^{-1}$  領域においては,  $\text{NaFeO}_2$  では  $1,150\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{NaFeO}_2$  では  $1,440\text{cm}^{-1}$  付近,  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  の場合はピークが存在せず,  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  の場合は  $1,300\text{cm}^{-1}$  付近,  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  では  $1,280\text{cm}^{-1}$  付近にそれぞれ観測された。これら 5 種の NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの比較の結果, 各々の特徴的なピークが見出され, ラマン分光分析によってこれらが互いに識別できることが明らかとなった。

レーザー照射及び加熱によって  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  のピークのシフトが見られたが, この原因は, レーザー照射及び加熱による摂動により  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  の結晶構造が何らかの変化を起こしたためと考えられる。しかし,  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  の結晶構造に関する研究例<sup>18)</sup>は少なく, このピークの変化を理解するには第一原理計算等による詳細な解析が必要と考えられる。一方,  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  及び  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  の場合には, レーザー出力  $20 \sim 100\text{mW}$  の範囲ではピークのシフトが起こらなかった。この違いは, これら NaFe 複合酸化物の熱的安定性, 結晶構造安定性等の差異に起因

すると考えられるが, 現段階ではこの原因を特定するには至っていない。上述のように第一原理計算等の手法を用いて検討する必要があると考えている。

## 5. おわりに

ラマン分光法を用いた高温の Na 化合物の分析技術を開発し, 種々の Na 化合物及び溶融体の高温ラマン分光分析及び鉄基材料の腐食反応に寄与するイオン種の検出を行った。その結果, 以下の結論を得た。

- ① 高温の Na 化合物のラマン分光分析技術を開発し,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等の基本的な Na 化合物の最高  $1,073\text{K}$  までのラマンスペクトルデータを取得した。
- ② 本実験の範囲において, 過酸化イオンは,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  単成分系の場合には  $873\text{K}$  まで,  $\text{NaOH}$  溶媒中では  $823\text{K}$  までの温度範囲で, ある程度安定に存在することがわかった。超酸化イオンは,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  単成分系の場合には  $873\text{K}$  まで,  $\text{NaOH}$  溶媒中では  $773\text{K}$  までの温度範囲である程度安定に存在することが示された。
- ③ 「溶融塩型腐食」機構において, 腐食性化学種と推測されている過酸化イオンの  $\text{NaOH}$  溶媒中での安定性を  $873\text{K}$  まで実証することができた。また, 低酸素分圧下の  $823\text{K}$  以上では超酸化

物イオンは過酸化物イオンの供給源になることはないと考えられた。

- ④ 種々のNaFe複合酸化物 ( $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{NaFeO}_2$ ,  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ ,  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ ) について、573Kまでの特徴的なピークを得ることができ、ラマン分光法によってNa化合物溶融体と鉄基材料との腐食生成物を各々識別できることがわかった。また、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ では、レーザー出力増加または加熱によりピークがシフトすることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 青砥紀身：“大気中ナトリウム漏洩流下部における鉄系材料の腐食機構”，動燃技報，No.103，pp 35 45 (1997)。
- 2) B. D. Mysen, J. D. Frantz：“Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  binary compositions in the Temperature range 25-1475 °C”，Chem. Geol., Vol. 96, pp 321-332 (1992)。
- 3) J. C. Evans：“The peroxide ion fundamental frequency”，Chem. Comm., pp 682-683 (1969)。
- 4) F. J. Blunt, P. J. Hendra, et al.：“The Laser Raman Spectra of Salts containing the Anions  $\text{O}_2^-$  and  $\text{O}_2^{2-}$ ”，Chem. Comm., pp 278-279 (1969)。
- 5) J. A. Creighton, E. R. Lippincott：“Vibrational frequency and dissociation energy of the superoxide ion”，J. Chem. Phys., Vol. 40, pp 1779-1780 (1964)。
- 6) F. L. Whiting, G. Mamantov, et al.：“Raman spectra of solute species in molten fluorides;  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$ ”，Inorg. Chem. Acta, 5:2, pp 260-262 (1971)。
- 7) R. L. Tallman, J. L. Margrave：“The Crystal Structure of Sodium Peroxide”，J. Amer. Chem. Soc., Vol. 70, pp 2979-2980 (1957)。
- 8) M. Bösch, W. Känzig：“Optische Eigenschaften und Elektronische Struktur von Alkali Hyperoxid Kristallen”，Helvetica Physica Acta, Vol. 48, pp 743-785 (1975)。
- 9) K. F. McCarty, J. C. Hamilton, et al.：“In situ Raman spectroscopy of high temperature pyrite reactions related to deposit formation from coal”，J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 4, pp 1223-1229 (1989)。
- 10) N. Ohtori, S. Okazaki, et al.：“Cation dependence of the vibrational and rotational relaxation of  $\text{OH}^-$  ion in molten MOH (M = Li, Na, K, Rb, and Cs) by Raman scattering measurements”，J. Chem. Phys., Vol. 94, No. 4, pp 3101-3106 (1991)。
- 11) 古川智弘, 青砥紀身：“NaFe複合酸化物合成方法標準化の提案”，サイクル機構研究成果報告書, JNC-TN9410-2001-025 (2001)。
- 12) W. Holzer, W. F. Murphy, et al.：“Raman Spectrum of  $\text{O}_2^-$  Ion in Alkali Halide Crystals”，J. Mol. Spectroscopy, Vol. 26, pp 543-545 (1968)。
- 13) 大鳥範和, 柳田昌宏, 他：“溶融硝酸塩中の超酸化物イオンのラマンスペクトル”，第28回溶融塩化学シンポジウム予稿集 pp.177-178 (1996)。
- 14) 大鳥範和, 柳田昌宏, 他：“溶融水酸化物中の超酸化物イオンのラマンスペクトル”，電気化学会第64回大会予稿集 (1997)。
- 15) N. Ohtori, N. Umesaki, et al.：“Raman Study of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  at High Temperature”，Abstracts of EUCHEM 2000 Conf on Molten Salts, Poster Session, B 37 (2000)。
- 16) 理化学辞典第5版, p. 858, 岩波書店 (1998)。
- 17) “Binary Alloy Phase Diagrams”, Second Edition, Volume 3, ASM Int., pp 2378-2379 (1990)。
- 18) Von R. Hoppe, H. Rieck：“Zur Kenntnis von  $\text{Na}[\text{FeO}_3]$ ”，Z. anorg. allg. Chem., 437, p. 95-104 (1977)。