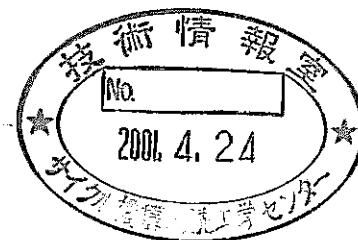


ラマン分光分析法による高温NaOH溶媒中の
酸化物イオンに関する研究
(研究報告)

2000年9月



核燃料サイクル開発機構
大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2000

JNC TN9400 2000-097
2000年9月

ラマン分光分析法による高温 NaOH 溶媒中の酸化物イオンに関する研究
(研究報告)

上野文義*、大鳥範和**

要　　旨

高温のナトリウムが大気中において燃焼し高温の溶融体を形成する際、湿分を吸って NaOH が生成し、その結果 NaOH を溶媒とする高温のナトリウム化合物溶融体となる場合がある。この溶融体中に過酸化物イオン(O_2^{2-})が存在するとき、その高い酸化能力によって鉄鋼材料などを著しく腐食すると考えられている。本研究は、高温の NaOH 溶媒中の過酸化物イオンの存在状態を調べることを目的として実施した。腐食性の強い高温融体にも適用可能なラマン分光分析法を採用し、 Na_2O_2 試薬単独または NaOH との混合試薬について測定を行った。この実験を行うために、試料を最高 1073K まで加熱する能力を有しかつ Ar ガス中に密封できる試料加熱容器を用意した。得られたスペクトルに基づいて、高温の NaOH 溶媒中での過酸化物イオンの存在や安定性について検討した。また、 Na_2O_2 試薬中に含まれる不純物の超酸化物イオン(O_2^-)イオンの安定性についても検討した。

その結果、過酸化物イオンは単独では 873K まで、NaOH 溶媒中では 823K まで安定に存在することが示された。また、超酸化物イオンは単独の場合は 873K まで、NaOH 溶媒中では 773K まで安定に存在することが示された。さらに、超酸化物イオンは高温において過酸化物イオンに変化することはないと考えられた。

* 大洗工学センター 要素技術開発部 機器・構造安全工学グループ

** 大洗工学センター 要素技術開発部 機器・構造安全工学グループ 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)

JNC TN9400 2000-097
September, 2000

A Study on Oxide Ions in Sodium Hydroxide Solvent at High Temperature
by Laser Raman Spectroscopy

Fumiyoishi Ueno*, Norikazu Ohtori**

Abstract

If high temperature sodium is burned in humid air, its compound will become high temperature melt of sodium hydroxide as a solvent. If this melt includes peroxide ion, it will be a considerably active aggressive and corrosive for steels. This study was carried out in order to investigate the ability of presence of peroxide ion in sodium hydroxide solvent at high temperature. Laser Raman Spectroscopy was employed to analyze the Raman spectra of sodium peroxide and mixed specimen of sodium hydroxide with sodium peroxide. These reagents were heated up to 1073K under Ar gas atmosphere in the specially made vessel. Detectability and stability of peroxide ion at high temperature were investigated. Also we investigated about superoxide ion by using sodium peroxide and potassium superoxide. Superoxide ion was included in sodium peroxide as an impurity.

As the result, the stability of peroxide ion in high temperature melt was showed up to 873K for sodium peroxide and 823K for sodium hydroxide mixed with sodium peroxide. And as the results for superoxide ion, its stability was showed as up to 873K for unmixed potassium superoxide and up to 773K for sodium hydroxide mixed one. Additionally, it was considered that superoxide ion will not change into peroxide ion in sodium hydroxide solvent at high temperature.

* Structure Safety Engineering Group, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center

** Guest Scientist, Structure Safety Engineering Group, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center

(Associate Professor, Graduate School of Science and Technology, Niigata University)

目次

1. はじめに	1
2. 実験方法	3
2. 1 試料調製方法	3
2. 2 ラマン分光分析方法	3
3. 実験結果	4
3. 1 単独試薬のラマンスペクトル	4
3. 2 NaOH を混合した試薬のラマンスペクトル	5
3. 3 超酸化物イオンのラマンスペクトル	6
4. 考 察	8
5. まとめ	10
参考文献	11

図表リスト

表1-1 供試試薬	13
表1-2 供試試薬 Na_2O_2 の化学組成	13
表2 NaOH 混合試薬の調製方法	13
表3 ラマン分光分析装置の仕様	14
表4 ラマンスペクトル測定条件	14
図1-1 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化(400cm^{-1} 中心)	15
図1-2 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化(900cm^{-1} 中心)	16
図1-3 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化(1400cm^{-1} 中心)	17
図1-4 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化(3600cm^{-1} 中心)	18
図2 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化(900cm^{-1} 中心) (超酸化物イオン O_2^- のピーク(1140cm^{-1} 付近)を拡大した図)	19
図3 Na_2CO_3 のラマンスペクトル温度変化(1100cm^{-1} 中心)	20
図4-1 NaOH のラマンスペクトル温度変化(400cm^{-1} 中心)	21
図4-2 NaOH のラマンスペクトル温度変化(1100cm^{-1} 中心)	22
図4-3 NaOH のラマンスペクトル温度変化(3600cm^{-1} 中心)	23
図5-1 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(400cm^{-1} 中心)	24
図5-2 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(900cm^{-1} 中心)	25
図5-3 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(1400cm^{-1} 中心)	26
図5-4 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(3600cm^{-1} 中心)	27
図6 $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(1100cm^{-1} 中心)	28
図7-1 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (R.T.、 400cm^{-1} 中心)	29
図7-2 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (473K 及び 523K、 400cm^{-1} 中心)	30

図7-3 Na ₂ O ₂ 、NaOH 及び Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (673K、400cm ⁻¹ 中心)	31
図7-4 Na ₂ O ₂ 、NaOH 及び Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (773K、400cm ⁻¹ 中心)	32
図7-5 Na ₂ O ₂ 、NaOH 及び Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (R.T.、900cm ⁻¹ 中心)	33
図7-6 Na ₂ O ₂ 、NaOH 及び Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (473K 及び 523K、900cm ⁻¹ 中心)	34
図7-7 Na ₂ O ₂ 、NaOH 及び Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (673K、900cm ⁻¹ 中心)	35
図7-8 Na ₂ O ₂ 、NaOH 及び Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (773K、900cm ⁻¹ 中心)	36
図8-1 KO ₂ のラマンスペクトル温度変化(500cm ⁻¹ 中心)	37
図8-2 KO ₂ のラマンスペクトル温度変化(900cm ⁻¹ 中心)	38
図8-3 KO ₂ のラマンスペクトル温度変化(1400cm ⁻¹ 中心)	39
図8-4 KO ₂ のラマンスペクトル温度変化(3600cm ⁻¹ 中心)	40
図9-1 KO ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(500cm ⁻¹ 中心)	41
図9-2 KO ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(900cm ⁻¹ 中心)	42
図9-3 KO ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(1400cm ⁻¹ 中心)	43
図9-4 KO ₂ +NaOH 混合試薬のラマンスペクトル温度変化(3600cm ⁻¹ 中心)	44
図10-1 Na ₂ O ₂ 、KO ₂ 、Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬及び KO ₂ +NaOH 混合試薬の ラマンスペクトルの比較(R.T.、900cm ⁻¹ 中心)	45
図10-2 Na ₂ O ₂ 、KO ₂ 、Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬及び KO ₂ +NaOH 混合試薬の ラマンスペクトルの比較(673K、900cm ⁻¹ 中心)	46
図10-3 Na ₂ O ₂ 、KO ₂ 、Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬及び KO ₂ +NaOH 混合試薬の ラマンスペクトルの比較(773K 及び 723K、900cm ⁻¹ 中心)	47
図11 Na ₂ O ₂ 試薬(市販)の XRD 分析結果	48

1. はじめに

高温のナトリウムが空気中で燃焼し高温の溶融体となって鉄鋼材料に接触すると、腐食反応が生じて鉄鋼材料が減肉し、NaFe複合酸化物等の反応生成物が生じる。この現象は、「もんじゅ」2次系ナトリウム漏えい事故(Ref.1)及び「ナトリウム漏洩燃焼実験－I」(Ref.2)において堆積物と鉄鋼材料界面から Na_4FeO_3 を主とするNaFe複合酸化物が検出されたこと、及び「ナトリウム漏えい燃焼実験－II」(Ref.3-4)において Na_5FeO_4 や NaFeO_2 等が検出されたこと等からも知ることができる。これらの事例では、前者は「NaFe複合酸化型腐食」、後者は「溶融塩型腐食」と結論付けられ、各々溶融体中で反応に寄与している化学種が推定されている(Ref.5)。しかし、Na化合物溶融体と鉄鋼材料との反応機構については詳細な検討例が少なく、特にNa化合物溶融体が化学的に活性であり腐食性が極めて高いため、実験を行うことが難しく、いかなる化学種が反応に寄与しているかを実験によって示した例はない。

本研究では、主として Na_2O_2 、 Na_2O 、 NaOH あるいはこれらの混合物からなる高温のNa化合物溶融体中に存在する化学種を分析し、上記の二つの腐食機構を確認することを目的とする。そのためには、高温で腐食性の極めて高い溶融体を保持する技術を開発するとともに、その溶融体中の化学種を分析する技術を確立する必要がある。

溶融体の分析方法として、連続発振の単色レーザー光を用いたレーザーラマン分光分析法(Laser Raman Spectroscopy, LRS)やX線回折法(X-ray Diffraction, XRD)が有望である。特にラマン分光法は、水溶液中や気体中の金属腐食や酸化現象などのin-situ表面分析、物質(気体、液体、固体)の成分及び組成分析、分子・結晶構造分析への適用例が多く、またシリカガラスを対象とした1000°C以上の高温下での分析例もある(Ref.6)ことから、本研究に必要な溶融体中の化学種分析に対して有効な方法である。しかし、高温領域においては近年急速に発達した方法であるため、ラマンスペクトルのデータベースは少なく、Na化合物の場合、基本的なNa化合物(Na_2O 、 Na_2O_2 、 NaOH 、 Na_2CO_3 及び NaFeO_2)の室温以下の温度での分析例は数例の報告がある(Refs.7-13)が、高温での測定例は NaOH と Na_2CO_3 以外は見当たらない(Refs.14)。また NaOH を溶媒とする高温溶融体中のこれら化合物の挙動について調べた例は見当たらない。

機器・構造安全工学グループ(以下「機安Gr.」と略記する)では、高温Na化合物溶融体中に存在する化学種をラマン分光分析法を用いて分析し、上記の腐食機構を支配する化学種を解明すること

を目的に、平成 9 年度から研究を開始した。平成 9 年度(Ref.15)から 10 年度(Ref.16)にわたり委託研究を実施し、高温での Na 化合物のラマン測定技術開発を行い、平成 9 年度末には機安 Gr.に「Na 化合物溶融体構造解析装置(ラマン分光分析装置)」を導入して、市販の試薬を用いて Na 化合物(Na_2O 、 Na_2O_2 、 NaOH 、 Na_2CO_3)や鉄酸化物($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 等)、 NaFe 複合酸化物 NaFeO_2 の基本的なラマンスペクトルデータの取得や、 NaFe 複合酸化物生成系を模擬した試薬を調合しラマンスペクトル測定を行った(Refs.15-17)。

「溶融塩型腐食」環境では、 NaOH を溶媒とする高温 Na 化合物溶融体中に Na_2O_2 が存在し、酸化力の強い過酸化物イオン(以下「 O_2^{2-} 」と記す)によって腐食が支配されるとされている(Ref.5)。しかし、高温溶融体中での O_2^{2-} の挙動について実験的に調べた例は見当たらない。そこで、前記仮説を裏付けるため、 Na_2O_2 と NaOH の混合試薬を調製し、高温に加熱しながらラマン分光分析を行うことによって、 NaOH 溶媒中での O_2^{2-} の挙動を分析した。また、 Na_2O_2 試薬中に不純物として存在する超酸化物イオン(以下「 O_2^- 」と記す)の挙動についても分析し、 KO_2 と NaOH との混合試薬の測定結果と比較し、 O_2^- の高温での安定性について検討した。本報告では、これらの結果について報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料調製方法

分析に用いた試薬は表 1-1 に示す市販の試薬である。これらの試薬は空気や湿分による変質を防ぐため Ar ガス雰囲気(通常状態で露点 -80°C、酸素濃度 1ppm 程度)のグローブボックス(以下「GB」と略記する)中で取扱った。Na₂O₂試薬の化学組成を表 1-2 に示す。メーカの表示には示されていないが、Na₂O₂試薬中には不純物として NaO₂等の超酸化物が含まれていると考えられる。

これらの試薬と NaOH との混合試薬の調製は、表 2 に示す方法で GB 中で行った。Na₂O₂ 及び KO₂を、330°C に加熱溶融した NaOH に投入したとき、発泡が見られた。GB の酸素濃度計指示値の上昇が見られたことから、Na₂O₂ 及び KO₂ が分解し O₂ が発生したものと考えられる。が、後述のように混合試薬から O₂²⁻ 及び O₂⁻が検出されているので、すべてが完全に分解することはなく、本実験に用いる試薬として問題はないと考える。

2. 2 ラマン分光分析方法

ラマン分析方法は、既報(*Ref.15*)と同様であるが、その概要を述べる。

高温での Na 化合物のラマン分光分析実験のため、試料加熱容器を製作した。この容器を用い、Ar ガス中で小型電気抵抗加熱炉にて最高 1073K まで試料を加熱しながらラマン分光分析実験ができる環境を用意した。

ラマン分光分析装置は表 3 に示す仕様のものである。Ar レーザー光の励起波長は、高温での輻射の影響を低減するため波長の短い 488nm の可視光(青色)を用い、レーザー出力は 0.05~0.1W とした。測定時間は試料の散乱強度によって適宜決定した。測定条件をまとめて表 4 に示す。個々の測定時間は、ラマンスペクトル図中に示した。

試料は金属 Zr 製のルツボ型のセルに入れ、試料加熱容器中の加熱炉内にセットした。この作業は GB 中で行い、GB と同じ Ar ガス雰囲気中に試料を封入した。試料セルの上方から励起レーザー光を入射し、入射光に対する後方散乱の幾何配置において、加熱しながらラマンスペクトルを測定した。すなわち、試料表面の後方散乱スペクトルを測定するものである。

なお、本実験において資料温度はセル底部で制御したが、電気炉加熱であり均熱保持しているので、試料と測定点での温度差はほとんどないと考えている。

3. 実験結果

3. 1 単独試薬のラマンスペクトル

Na₂O₂、Na₂CO₃、NaOH 単独試薬のラマンスペクトル測定結果は既報済である(Ref.16)が、比較のため再掲する。なお、1700～3400cm⁻¹には特徴的なスペクトルが見られないため除外した。

図 1 に Na₂O₂ 単独試薬のラマンスペクトルの温度変化を示す。図中、横軸は波数 ν であり単位は cm⁻¹(カイザーと読む)、縦軸は任意の単位であり、以下同様である。300cm⁻¹ 以下の複数のピークは格子振動によるピーク、R.T.～673Kにおいて見られる 700～800cm⁻¹ の二つのピーク(773～873K では一つに見える)は O₂²⁻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 O₂²⁻の伸縮振動モードに帰属されるものと言われている(Ref.7)。本結果から、O₂²⁻は 873Kまで O₂²⁻の状態で存在し得ることがわかる。

図 2 には、図 1 に示した Na₂O₂ のラマンスペクトルの温度変化のうち、1140cm⁻¹付近に見られる O₂⁻(Refs.7-9,18)のピークを拡大した図を示す。O₂⁻は Na₂O₂ 試薬を用いた過去の実験においても検出されており(Ref.7)、NaO₂ 等の超酸化物として試薬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、773Kまでピークがはつきり見られた。この温度までの測定例はいくつか報告されている(Refs.10,19-20)。さらに、873Kにおいてもピークが認められているので、この温度までは O₂⁻が安定に存在すると考えられる。

図 3 には、Na₂CO₃ 単独試薬のラマンスペクトルの温度変化を示す。炭酸イオン(以下「CO₃²⁻」と記す)のピークは 1050～1080cm⁻¹付近に現れ、1073K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(Refs.7,10)。

図 4 には、NaOH 単独試薬のラマンスペクトルの温度変化を示す。400cm⁻¹以下の複数のピークは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する。水酸化物イオン(以下「OH⁻」と記す)の伸縮振動モードのピークは 3600～3630cm⁻¹付近に現れる(Ref.14)が、573～773Kでは 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つつ半値幅が拡幅化すると考えられている(Ref.16)。なお、1050cm⁻¹付近に CO₃²⁻のピークが若干認められているが、これは試薬中に不純物として含まれているものと考えられる。

3. 2 NaOH 混合試薬のラマンスペクトル

図 5 には $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの温度変化を示す。混合試薬の 400cm^{-1} 以下の低波数領域の複数のピーク(図 5-1 参照)は、 NaOH 単独の格子振動によるピークとほぼ同じ温度変化(図 4-1 参照)を示し、 Na_2O_2 単独の 300cm^{-1} 以下の格子振動によるピーク(図 1-1 参照)とは全く異なるものとなった。また O_2^{2-} の複数のピーク(図 5-2 参照)は、室温において Na_2O_2 単独の場合(図 1-2 参照)と異なり、 730cm^{-1} 付近のピークは現れず 780cm^{-1} 付近のピークのみが現れた。しかし、 473K 以上では、 780cm^{-1} 付近のピークよりも強度が小さいものの 730cm^{-1} 付近のピークが現れた。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。混合試薬の OH^- のピーク(図 5-4 参照)は、単独の NaOH の場合(図 4-4 参照)とほとんど同じ温度変化となった。

図 6 には $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの温度変化を示す。 CO_3^{2-} のピーク(1050cm^{-1} 付近)は、 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬の場合(図 5-2)と同様に 773K まで明瞭に見られ、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、後述する O_2^- のピーク(1140cm^{-1} 付近)に近い位置にあり、試薬中に不純物として存在し検出されることが多いが、ピークのシフトも少なく安定して存在することがわかったので、容易に判別できるものと考えられる。

図 7 には、 NaOH 混合前後のピークの温度変化を比較するため、 Na_2O_2 単独、 NaOH 単独、 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合の各試薬のラマンスペクトルを、同じ温度、同じ中心波数領域ごとに比較して示す。 400cm^{-1} 以下の低波数領域のピークの温度変化(図 7-1~4 参照)は、 NaOH 単独と全く同じであることがわかる。これは、 NaOH が Na_2O_2 に対して約 3 倍の混合比であるためと考えられる。 573K 以上では、混合試薬の場合も、 NaOH 単独試薬同様に低波数領域のピークは消えた。 O_2^{2-} 、 O_2^- 、 CO_3^{2-} のピークの温度変化(図 7-5~8 参照)について見てみると、 O_2^{2-} のピーク($700\sim 800\text{cm}^{-1}$ 付近)は R.T. 及び 473K において上述のように混合試薬と Na_2O_2 単独試薬とで異なった。この現象は、室温では O_2^{2-} 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_2O_2 単独の場合(図 1-2 参照)のように、他の環境に位置する O_2^{2-} の一つの伸縮振動モードが現れたものと考えられる。 O_2^- のピーク(1140cm^{-1} 付近)は、R.T.~ $\sim 473\text{K}$ まで 2 本に分離したが $573\sim 773\text{K}$ では 1 本となり、 773K まで O_2^- の状態で存在することがわかった。 CO_3^{2-} のピーク(1050cm^{-1} 付近)は 773K まで確認できた。

以上のように、混合試薬のピークは、 O_2^{2-} 、 O_2^- 、 CO_3^{2-} のピークについては概ね Na_2O_2 単独及び $NaOH$ 単独のピークを重ね合わせた形になっており、 $NaOH$ 溶媒中でも比較的安定に存在することがわかった。

しかし、 O_2^{2-} の高温での挙動を測定するためには、高温での輻射等によるバックグラウンド上昇を抑制してラマンスペクトルを検出できるようにするための実験装置の改良が必要である。この点は、今後の課題である。

3. 3 超酸化物イオンのラマンスペクトル

O_2^- の挙動を詳細に調べるため、 KO_2 を用いて実験を行った。

図 8 に KO_2 単独のラマンスペクトルの温度変化を示す。 O_2^- のピーク(1140cm^{-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 CO_3^{2-} のピーク(1050cm^{-1} 付近)が673Kまで認められたが、これも723Kでは消失した。 OH^- のピーク(3600cm^{-1} 付近)もほぼ同様であったが、723Kのときかろうじてピークが認められた。以上のように723Kでピークがほとんど消失する原因是、後述のように試薬の黒変による光の吸収と考えられる。

図 9 に KO_2+NaOH 混合試薬のラマンスペクトルの温度変化を示す。室温では O_2^{2-} のピーク($700\sim800\text{cm}^{-1}$)が見られた(図 9-1(a)参照)が、473K以上では消滅した。この O_2^{2-} は、 KO_2 単独の場合には見られなかつたので、 KO_2+NaOH 混合試薬調製時に KO_2 の O_2^- が一部分解して O_2^{2-} となって現れたたものと考えられる。 O_2^- のピークは R.T. では二つのピークとして現れた。これは Na_2O_2+NaOH 混合試薬でも見られた現象と似ている(図 5-2(a)参照)。 O_2^- のピークは 773K まで認められ、823Kでは消失した。しかし CO_3^{2-} 及び OH^- 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_2^- の分解消失を示唆するものと考えられるが、詳細な確認は今後の研究において実施したい。

$NaOH$ 溶媒中の O_2^{2-} 及び O_2^- の挙動を観察するため、図 10 に Na_2O_2 単独、 KO_2 単独、及びこれらと $NaOH$ との混合試薬のラマンスペクトルの温度変化を比較して示す。R.T. では(図 10-1 参照) $NaOH$ 中で O_2^{2-} の伸縮振動モードによるピークは $NaOH$ 固相環境の影響を受けて 780cm^{-1} のピークのみが現れた(同(c)参照)。また O_2^- のピークは Na_2O_2 の場合と KO_2 の場合とでピークの位置が異なる二つに分離したピークとなった(同(d)参照)。この原因も固相環境による差によるも

のと推測されるが、いずれもその詳細は不明である。NaOH 混合試薬が溶解している 673K の場合(図 10-2 参照)には、 O_2^{2-} 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_2O_2 単独の場合に明瞭にピークが現れることから類推すれば、 O_2^{2-} は存在しているものと考えられる。一方 673K における O_2^- 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(図 10-3)には O_2^{2-} の存否は不明であるが、 O_2^- 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。

なお、 KO_2 単独の場合、 Na_2O_2 単独の場合と同様に、試薬は 723K 付近で黒変した。試薬はいつも室温では淡黄色であるが、673K 付近から茶色に変色し 723K では黒色となった。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、 Na_2O_2 の場合は 873K で、 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、光吸収スペクトルによる Na_2O_2 の測定において、800K において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(Ref.21)。 KO_2 の場合は NaOH との混合によって改善され、黒変現象は変わらないものの 823K までラマンスペクトルの測定が可能であった。この原因を調べるためにには、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り、今後の課題としたい。

4. 考 察

Na_2O_2 単独試薬に NaO_2 や Na_2O がどの程度含まれているかを XRD 分析によって確認した。その結果を図 11 に示す。 Na_2O のピークは明瞭に検出でき、その量はピークの強度比から推察すれば約 5%以下と考えられる。しかし NaO_2 のピークは、 Na_2O のピークと重なった $2\theta = \text{約 } 32^\circ$ のピークが同定されたが、他のピークはほとんど検出できなかつたことから、 NaO_2 はほとんど含まれていないものと考えられる。この結果は、ラマン測定結果と矛盾する。 NaO_2 以外のどのような相で O_2^- が存在しているかについては、別途確認する必要がある。

O_2^{2-} 及び O_2^- の NaOH 溶媒中での安定性について検討する。 O_2^{2-} のピークは、 Na_2O_2 単独試薬の場合に 873Kまで(図 1-2 参照)、 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬の場合には 773Kまで(図 5-2 参照)確認できた。また、 $\text{KO}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬では、823Kまで(図 9-2 参照)確認できた。これらの試薬は、のラマンスペクトル測定のため、各測定ごとに 300 秒または 600 秒保持しており、1 温度での測定終了までに各温度で 30 分程度保持していることになる。従って、30 分間程度の加熱保持条件下では、単独の場合には 873Kまでの温度範囲、 NaOH 溶媒中では 823Kまでの温度範囲では、 O_2^{2-} は安定に存在すると考えられる。

一方、 O_2^- のピークは、 Na_2O_2 単独試薬の場合に 873Kまで(図 1-2 参照)、 KO_2 単独の場合には 673Kまで(図 8-2 参照)確認できた。 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬の場合には 773Kまで(図 5-2 参照)、 $\text{KO}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬では 773Kまで(図 9-2 参照)確認でき 823K では消失した。これらの測定のため、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。従つて、30 分間程度の加熱保持条件下では、単独の場合には 873Kまでの温度範囲、 NaOH 溶媒中では 773Kまでの温度範囲では、 O_2^- は安定に存在すると考えられる。また、 $\text{KO}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬の測定結果(図 9-2)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 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、 O_2^- が反応して O_2 となつたか否かは不明である。一方、823Kにおいて O_2^{2-} ピークの上昇が見られていないので、 O_2^- が O_2^{2-} となる反応は生じていないと考えられる。

上記の結果について別な観点から考察する。融点や分解温度を調べると、 KO_2 の融点は 653K(380°C)(Ref.22,23)、 KO_2 が $\text{KO} + (1/2)\text{O}_2$ に分解し O_2 を発生する温度が 753K(480°C)

(Ref.22)あるいは698K(425°C)(Ref.23)といわれている。またNa₂O₂の融点は約948K(約675°C)である。これを測定結果と比較すると、KO₂+NaOH混合試薬の場合に773KまでO₂⁻が存在し、823Kではピークが消失したが、これはKO₂がKO+(1/2)O₂に分解する温度とほぼ一致する。Na₂O₂単独試薬の場合には873KまでO₂⁻の存在が認められたが、これはNa₂O₂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、NaOH溶媒中にO₂⁻は優位な量として存在し得ず、また473K以上でO₂⁻が分解してO₂²⁻を生成する現象は見られていないので、O₂⁻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O₂²⁻の供給源になることはないと考えられる。

一方O₂²⁻については、773~873Kまでは確認できたが、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ったため、それ以上の温度での挙動が不明である。

今後は、O₂²⁻及びO₂⁻のNaOH溶媒中での安定性についてより詳細に調べるため、以下の実験を行っていきたい。

- ① 高温での保持時間を長くした場合のラマンスペクトルの変化
- ② 昇温後、降温時にO₂²⁻及びO₂⁻のピークが再び現れるか否かの確認
- ③ 輻射の影響を抑えるため紫外線領域のレーザー光を用いたラマンスペクトル測定

5. まとめ

「溶融塩型腐食」環境を模擬した、NaOH を溶媒とする高温 Na 化合物溶融体中の過酸化物イオン O_2^{2-} 及び超酸化物イオン O_2^- の安定性について、ラマン分光分析法を用いて検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) O_2^{2-} のピークは、 Na_2O_2 単独試薬の場合には 873K までの温度範囲、NaOH 溶媒中では 823K までの温度範囲でそれぞれ観測可能であり、この範囲で過酸化物イオンは安定に存在すると考えられる。
- (2) O_2^- のピークは、 Na_2O_2 及び KO_2 単独試薬の場合には 873K までの温度範囲、NaOH 溶媒中では 773K までの温度範囲でそれぞれ観測可能であり、この範囲で超酸化物イオンは安定に存在すると考えられる。
- (3) O_2^- は低酸素分圧下の 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 O_2^{2-} の供給源になることはないと考えられる。

参考文献

- 1) 「40%出力試験中における 2 次冷却系ナトリウム漏えい事故について(第 4 報報告書)」、動力炉・核燃料開発事業団 (1996)
- 2) 川田耕嗣他、「もんじゅナトリウム漏えい事故の原因究明—ナトリウム漏えい燃焼実験—I—」、動力炉・核燃料開発事業団 研究成果報告書(PNC TN9410 97-036) (1997)
- 3) 内山尚基他、「もんじゅナトリウム漏えい事故の原因究明—ナトリウム漏えい燃焼実験-II—」、動力炉・核燃料開発事業団 研究成果報告書(PNC TN9410 97-051) (1997)
- 4) 青砥紀身、平川康、黒田哲宏、「ナトリウム漏えい燃焼実験 II 報告書—ライナ材料分析結果—」、動力炉・核燃料開発事業団 研究成果報告書(PNC TN9410 97-055) (1996)
- 5) 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)
- 6) B. O. Mysen and J. D. Frantz, "Raman Spectroscopy of Silicate Melts at Magmatic Temperatures: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ and $\text{LiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ Binary Compositions in the Temperature Range 25 – 1475°C", *Chemical Geology*, Vol.96, pp. 321~332 (1992)
- 7) J. C. Evans, "The Peroxide-ion Fundamental Frequency", *Chemical Communications*, pp. 682~683 (1969)
- 8) F. J. Blunt, P. J. Hendra and J. R. Mackenzie, "The Laser Raman Spectra of Salts containing the Anions O_2^- and O_2^{2-} ", *Chemical Communications*, pp.278-279 (1969)
- 9) J. A. Creighton and E. R. Lippincott, "Vibrational Frequency and Dissociation Energy of the Superoxide Ion", *Journal of Chemical Physics*, Vol.40, pp.1779-1780 (1964)
- 10) F. L. Whiting, G. Mamantov, G. M. Begun and J. P. Young, "Raman Spectra of Solute Species in Molten Fluorides ; O_2^- , CrO_4^{2-} and CO_3^{2-} ", *Inorganica Chemica Acta*, 5:2, pp.260-262 (1971)
- 11) R. L. Tallman, J. L. Margrave and S. W. Bailey, "The Crystal Structure of Sodium Peroxide", *Journal of American Chemical Society*, Vol.70, pp.2979-2980 (1957)
- 12) M. Bösch and W. Känzig, „Optische Eigenschaften und Electronische Struktur von Alkali-Hyperoxid-Kristallen“, *Helvetica Physica Acta*, Vol.48, pp.743-785 (1975)

- 13) K. F. McCarty, J. C. Hamilton, D. R. Boehme and A. S. Nagelberg, "In Situ Raman Spectroscopy of High Temperature Pyrite Reactions Related to Deposit Formation from Coal", *Journal of Electrochemical Society*, Vol.136, No.4, pp. 1223~1229 (1989)
- 14) N. Ohtori, S. Okazaki and I. Okada, Cation dependence of the vibrational and rotational relaxation of OH⁻ ion in molten MOH (M=Li, Na, K, Rb, and Cs) by Raman scattering measurements: *Journal of Chemical Physics*, Vol. 94, No. 4, pp. 3101~3106 (1991)
- 15) 大鳥範和、梅咲則正、「Na 化合物高温溶融体の化学種分析に関する基礎的研究」(動燃事業団 研究委託内容報告書)、PNC TJ9642 98-001 (1998)
- 16) 大鳥範和、梅咲則正、「Na 化合物高温溶融体の化学種分析に関する基礎的研究(その 2)」(サイクル機構 研究委託内容報告書)、JNC TJ9400 2001-002 (1999)
- 17) 大鳥範和、上野文義、青砥紀身、「ラマン分光法による高温化でのナトリウム鉄複合酸化物の分析(1)」、日本原子力学会 2000 年春の年会、K52, p.1084 (2000)
- 18) W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein and J. Rolfe, "Raman Spectrum of O₂⁻ Ion in Alkali Halide Crystals", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol.26, pp.543-545 (1968)
- 19) 大鳥範和、柳田昌宏、谷本一美、小島敏勝、浅井孝、宮崎義憲、「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)
- 20) 大鳥範和、柳田昌宏、谷本一美、小島敏勝、浅井孝、宮崎義憲、「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)
- 21) N.Ohtori, N.Umesaki, F.Ueno and K.Aoto, "Raman Study of Na₂O₂ at High Temperature", Presented at the poster session on *The 18th EUCHEM Conference on Molten Salts*, Karrebæksminde, Denmark, August, 2000
- 22) 理化学辞典 第 5 版、p.858、岩波書店 (1998)
- 23) Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Volume 3, *ASM International*, pp.2378-2379 (1990)

表1-1 供試試薬

試薬名	化学式	純度	製造会社
水酸化ナトリウム	NaOH	99%	MERCK(独国)
過酸化ナトリウム	Na ₂ O ₂	95%	MERCK(独国)
無水炭酸ナトリウム	Na ₂ CO ₃	99.5%	関東化学
超酸化カリウム	KO ₂	96%	添川理化学

表1-2 供試試薬 Na₂O₂ の化学組成

Na ₂ O ₂	min.95%
Cl	max.0.002%
PO ₄	max.0.0005%
SO ₄	max.0.001%
N	max.0.003%
Pb	max.0.002%
Al	max.0.001%
Fe	max.0.002%

表2 NaOH 混合試薬の調製方法

測定試料	調製方法
Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬	GB*中で NaOH 約 0.85g を 300°C × 15 分加熱溶解し水分を除去した後、Na ₂ O ₂ 約 0.29g を投入し完全に溶かし込み混合。
Na ₂ CO ₃ +NaOH 混合試薬	GB*中で NaOH を 300°C × 15 分で加熱溶解し水分を除去した後、すりつぶした Na ₂ CO ₃ (耳搔き 1 杯程度)を添加、200°C × 1 時間加熱保持後、500°C × 2 時間加熱保持して混合。
KO ₂ +NaOH 混合試薬	GB*中で NaOH 約 0.6g を 330°C × 30 分加熱溶解し水分を除去した後、KO ₂ を約 0.1g 投入し完全に溶かし込み混合。

*) "GB"は Ar ガス置換グローブボックスをいう。

表3 ラマン分光分析装置の仕様

機 器	仕 様
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:514.4nm(800mW)、488nm(700mW)、他 発振モード:横方向单一(TEM ₀₀) ビーム直径(1/e ² の点):約 1.2mm φ 出力上限:15W
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:1800gr/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:1024×256 pixels または2000×800 pixels
ソフトウェア	形式:JOBIN-YVON製 SpectraMax(MS-DOS 6.2) または DILOR S. A. 製 LabSpec v3.01(Windows95)

表4 ラマンスペクトル測定条件

試料	レーザー		ラマンスペクトル測定条件			
	波長 (nm)	出力 (W)	温度(K)	雰囲気	中心波数 (cm ⁻¹)	
Na ₂ O ₂	488	0.1	R.T., 473, 673, 773, 873	Ar	400, 900, 1400, 3600	10~600
Na ₂ CO ₃	488	0.05	R.T., 473, 673, 873, 1073	Ar	400, 1100	30
NaOH	488	0.1	R.T., 523, 573, 673, 773	Ar	400, 1100, 3600	30
KO ₂	488	0.1	R.T., 473, 523, 573, 623, 673, 723	Ar	500, 900, 1400, 3600	60
Na ₂ O ₂ +NaOH 混合試薬	488	0.1	R.T., 373, 473, 573, 673, 773, 873	Ar	400, 900, 1400, 3600	10~600
Na ₂ CO ₃ +NaOH 混合試薬	488	0.1	R.T., 773	Ar	1100	600
KO ₂ +NaOH 混合試薬	488	0.1	R.T., 473, 523, 573, 623, 673, 723, 773, 823, 873	Ar	500, 900, 1400, 3600	60~300

Intensity/arbitrary unit

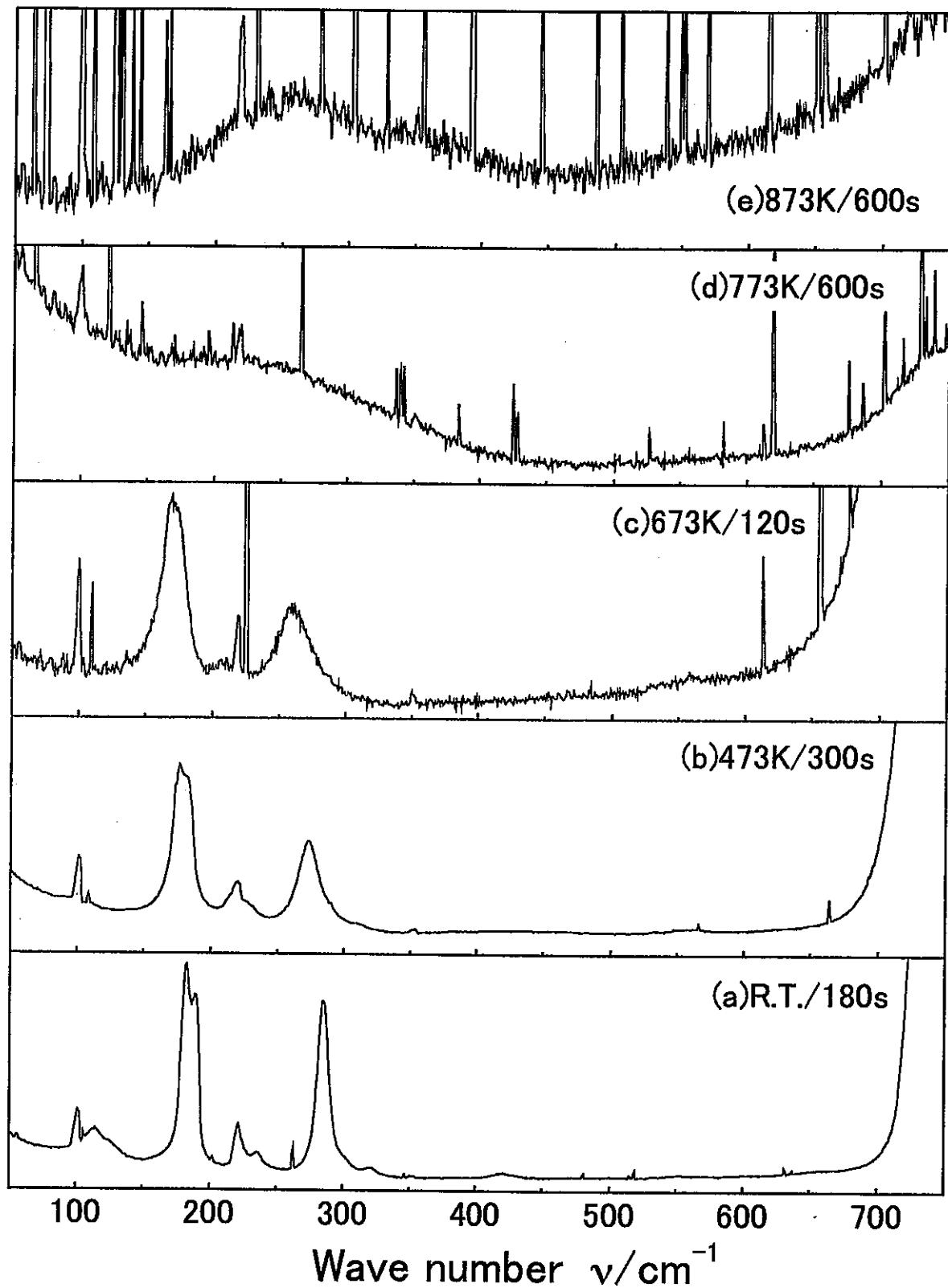


図 1-1 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化
(400cm^{-1} 中心)

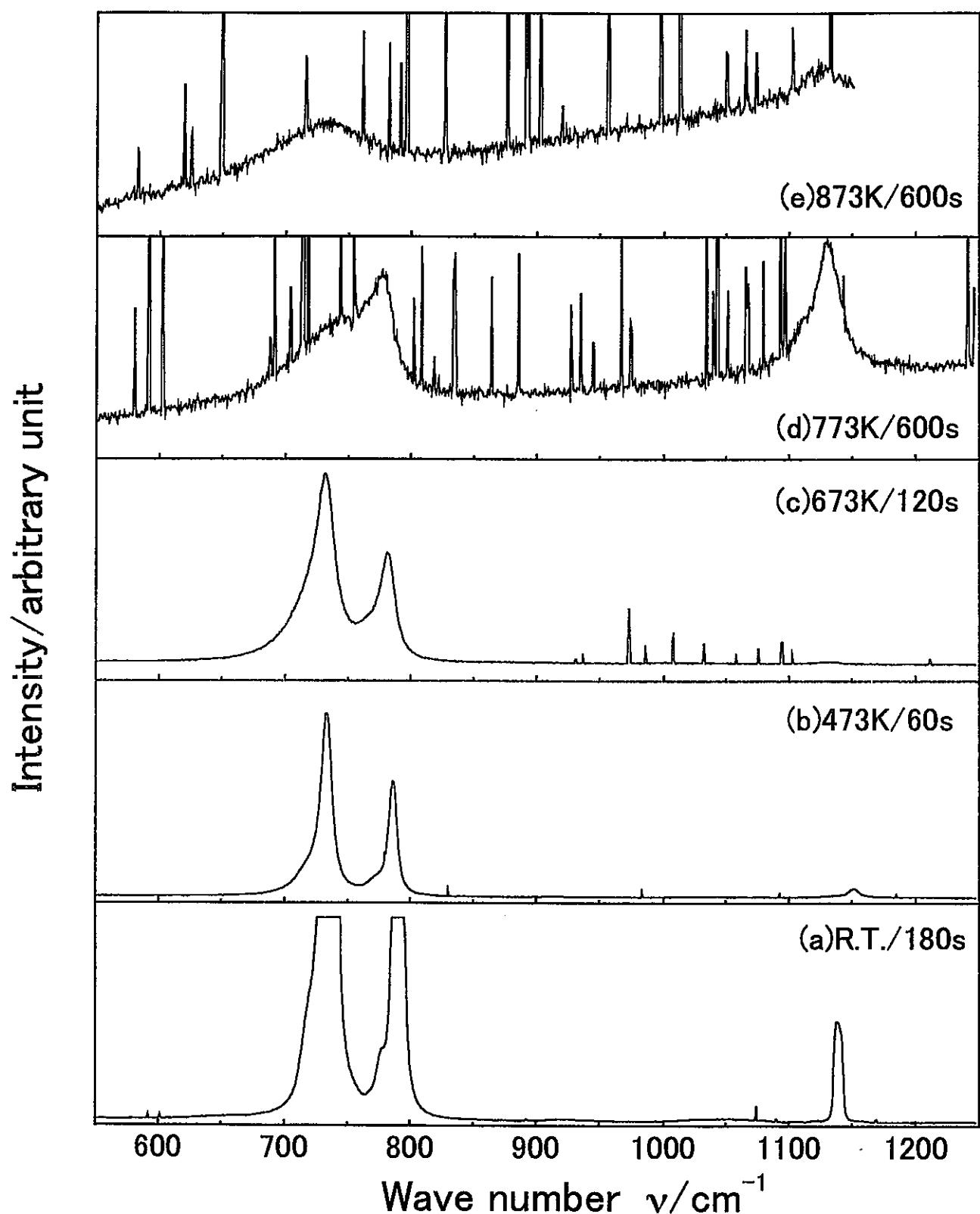


図 1-2 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化
(900cm^{-1} 中心)

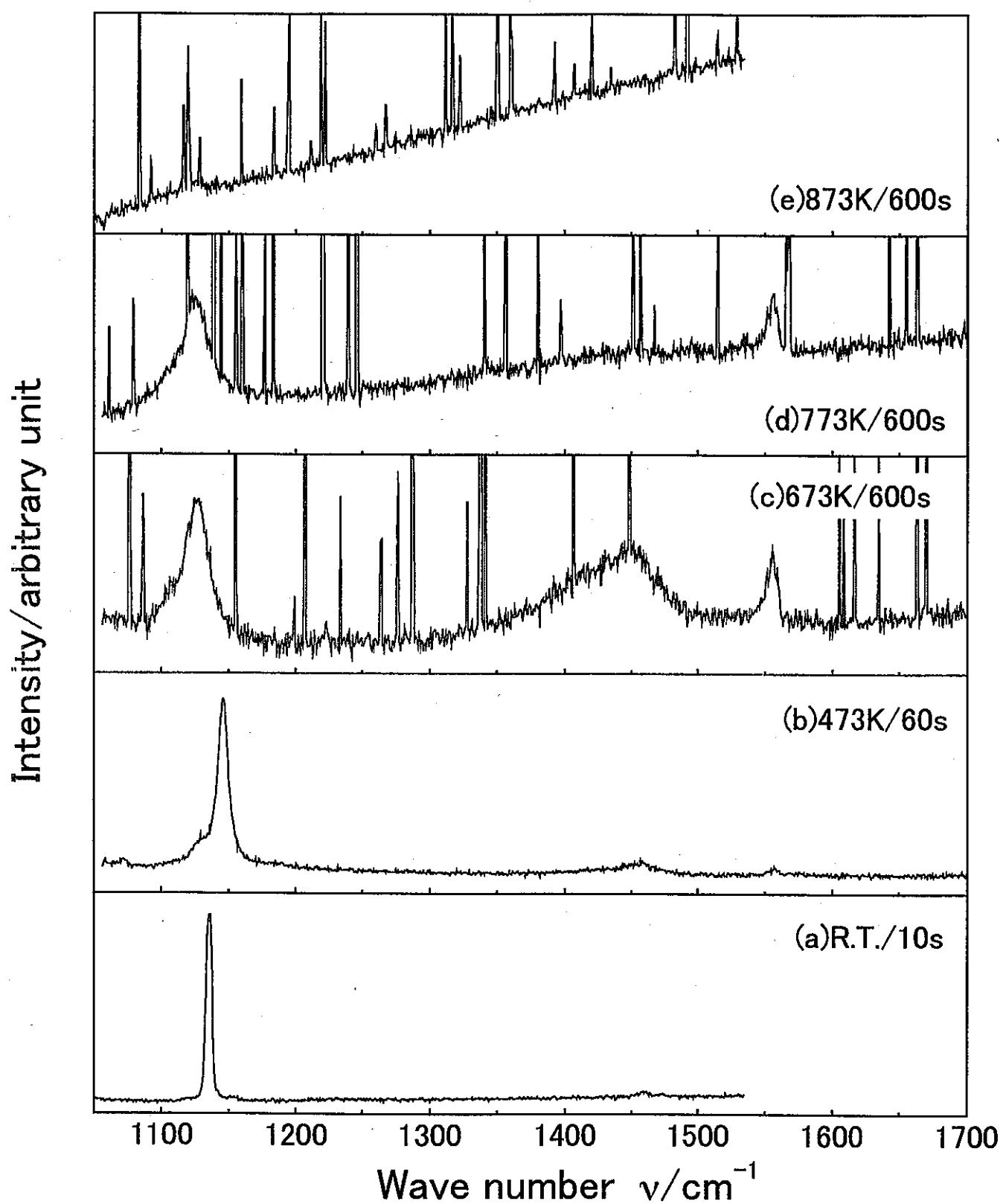


図 1-3 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化
(1400cm^{-1} 中心)

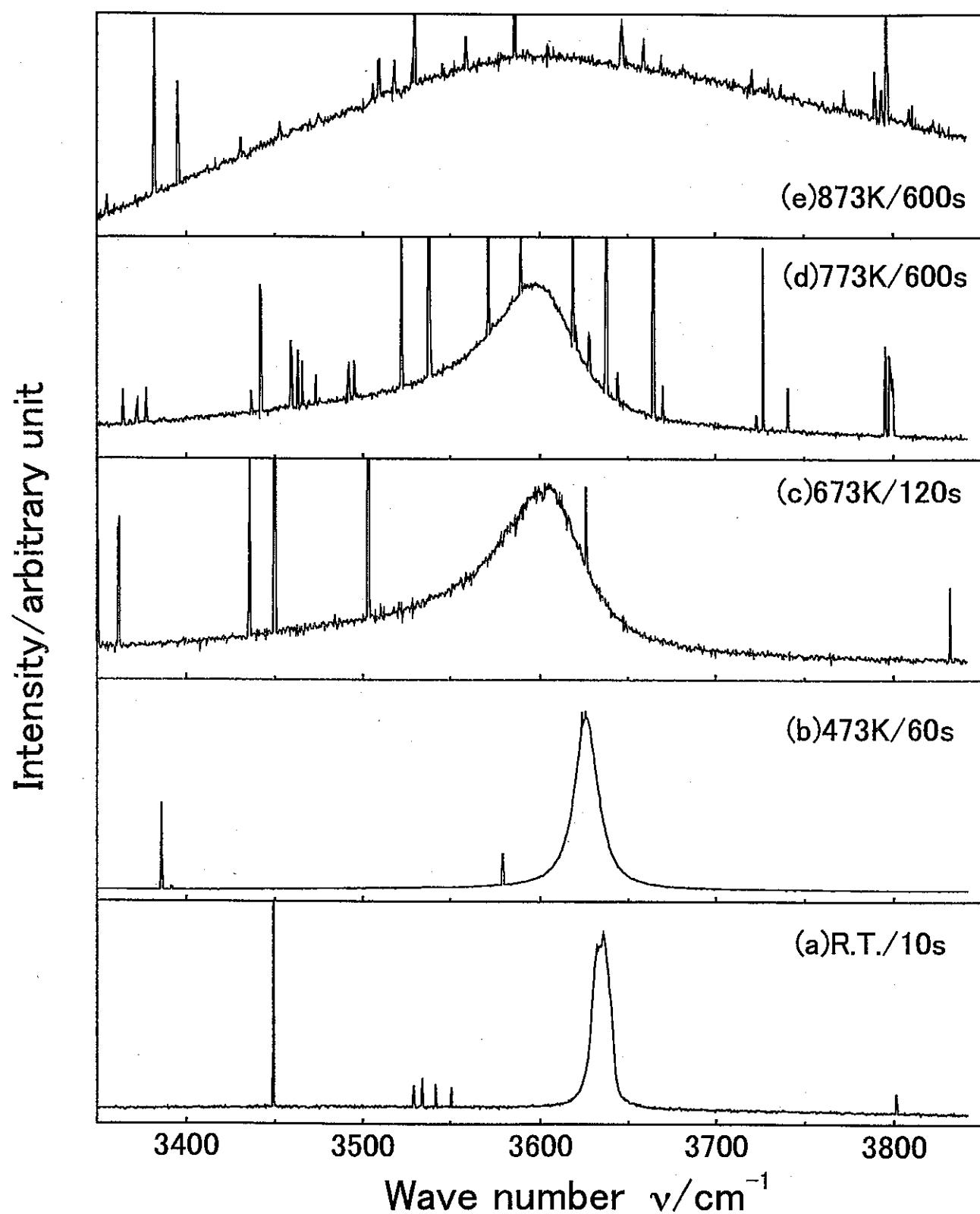


図 1-4 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化
(3600cm^{-1} 中心)

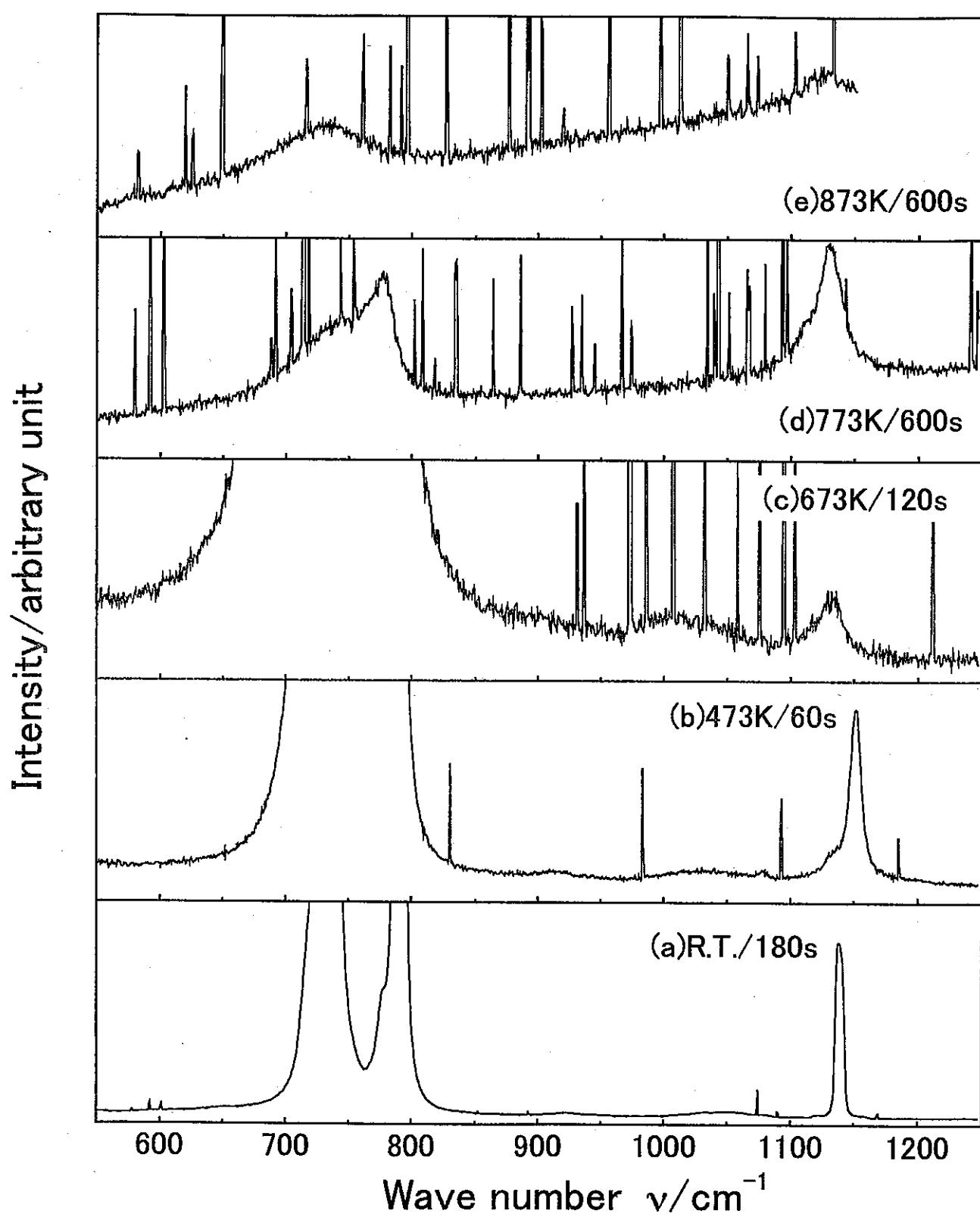


図2 Na_2O_2 のラマンスペクトル温度変化(900cm^{-1} 中心)
(超酸化物イオン O_2^- のピーク(1140cm^{-1} 付近)を拡大した図)

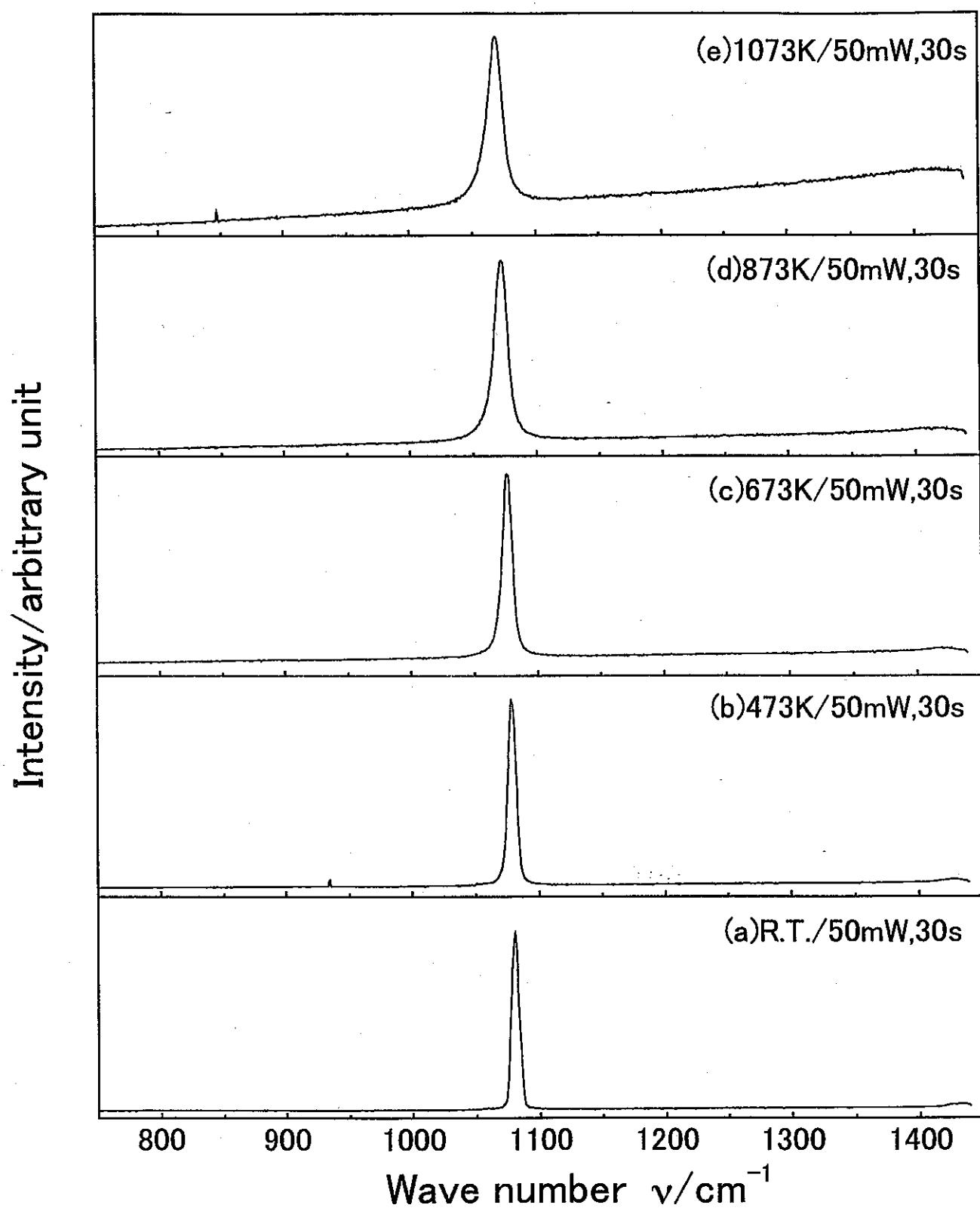


図3 Na_2CO_3 のラマンスペクトルの温度変化
(1100cm^{-1} 中心)

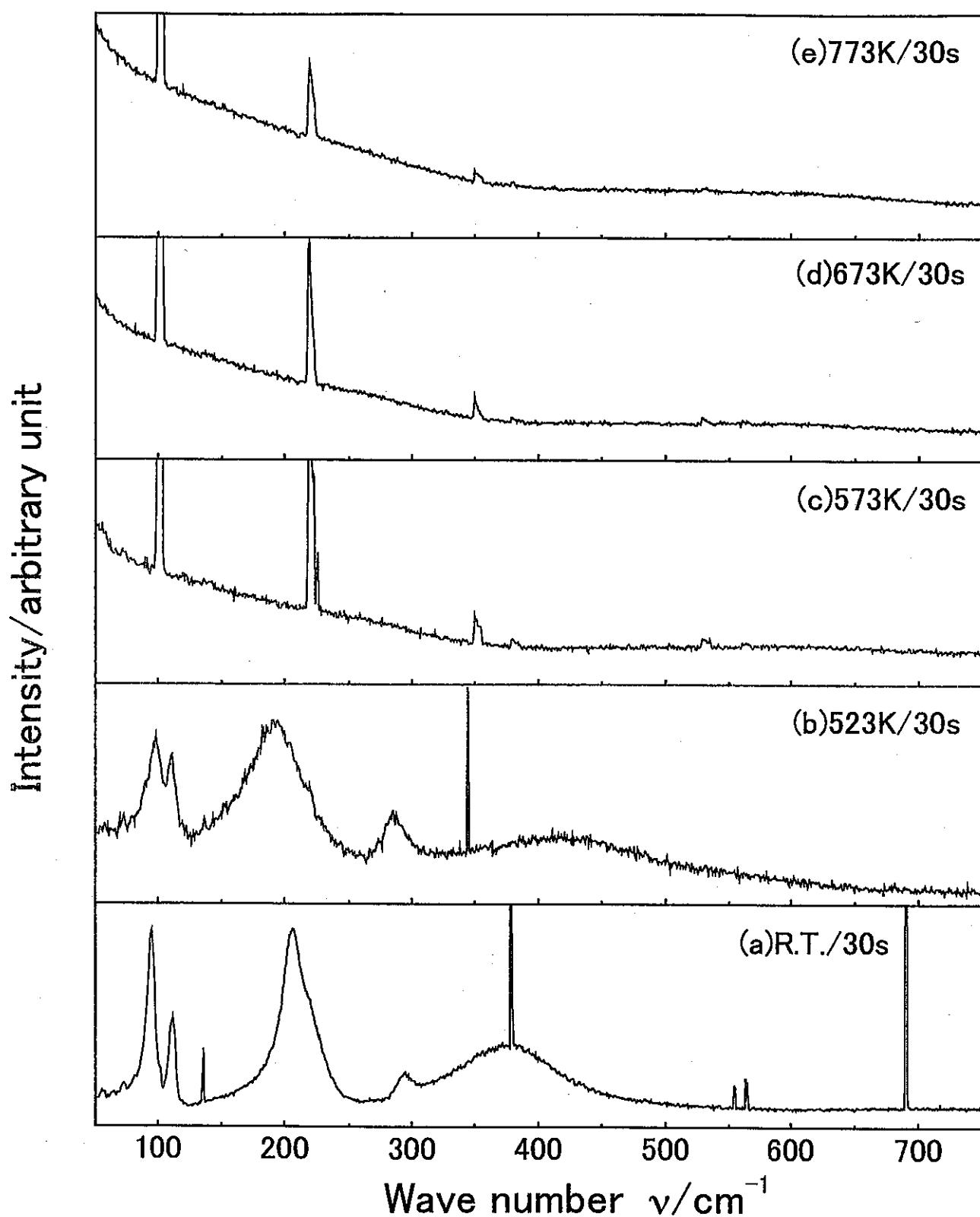


図 4-1 NaOH のラマンスペクトルの温度変化
(400cm^{-1} 中心)

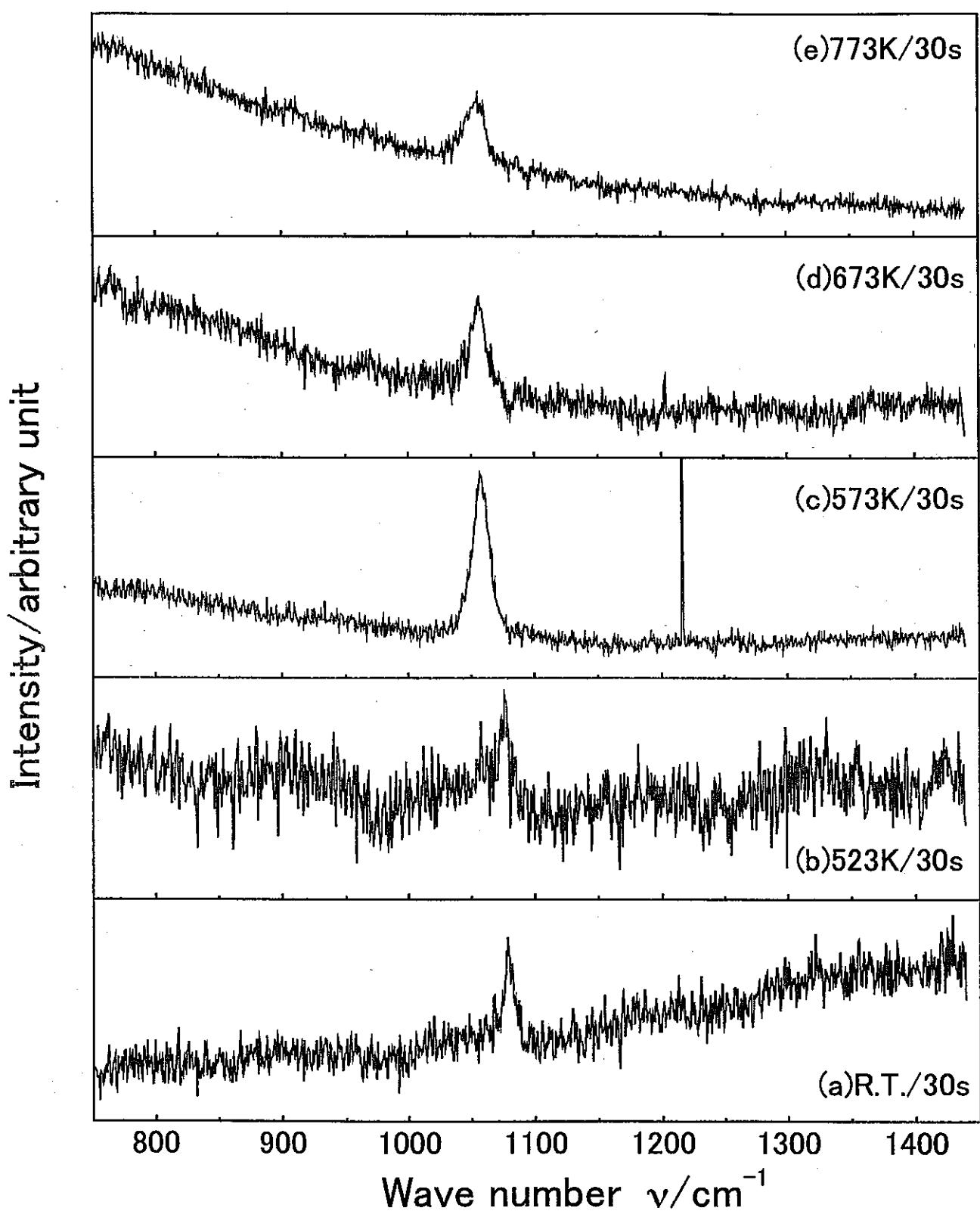


図 4-2 NaOH のラマンスペクトルの温度変化
(1100cm⁻¹ 中心)

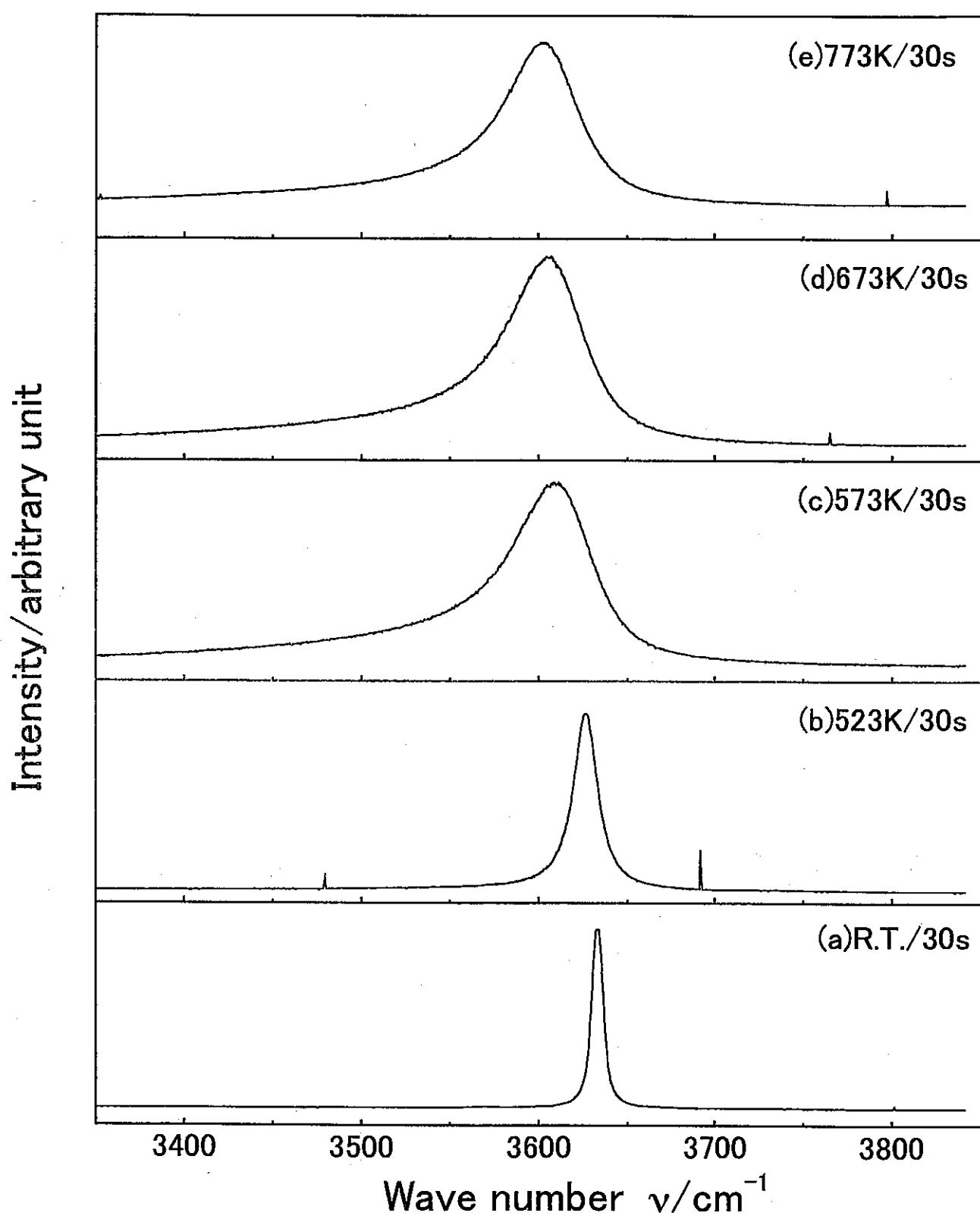


図 4-3 NaOH のラマンスペクトルの温度変化
(3600cm^{-1} 中心)

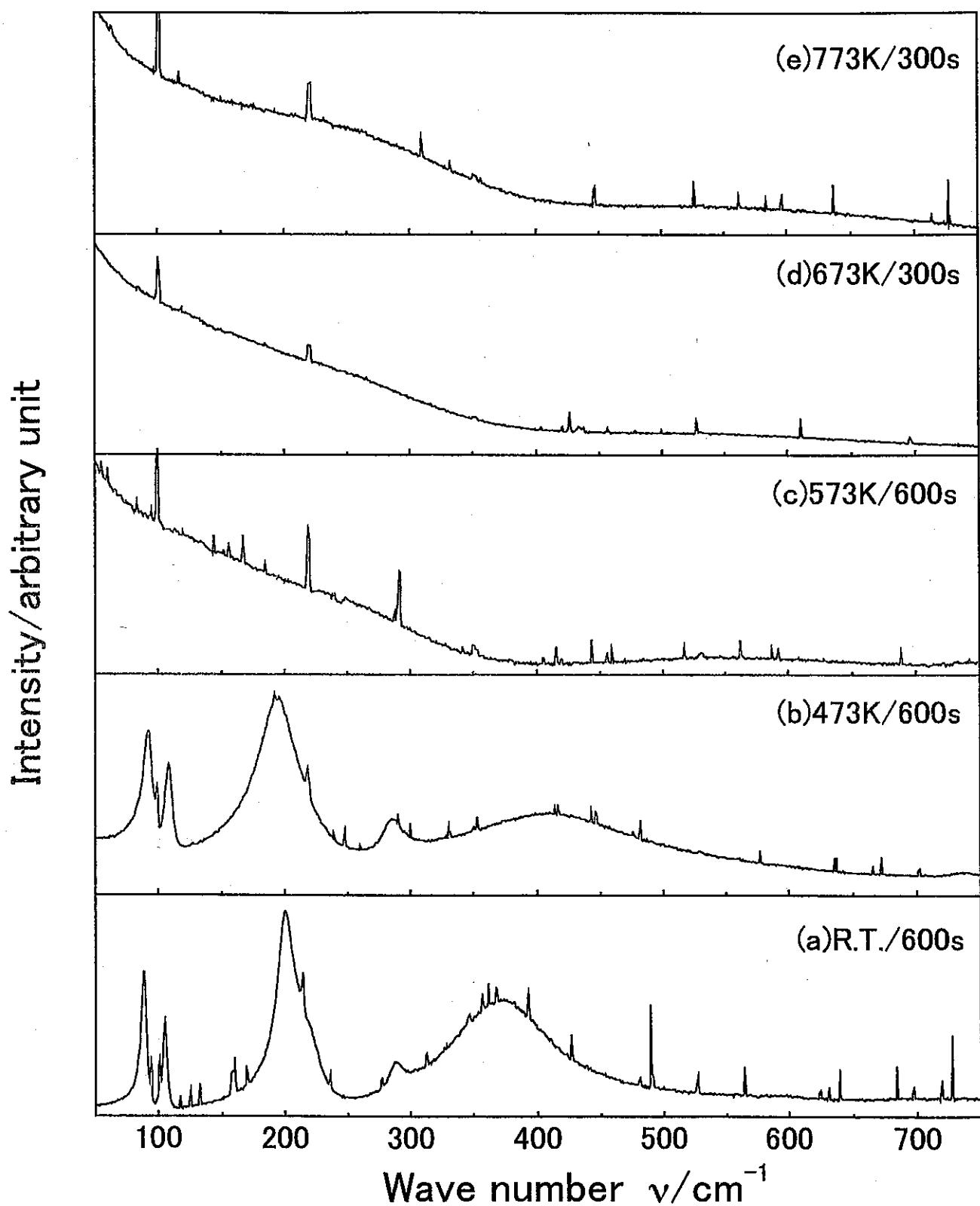


図 5-1 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの温度変化
(400cm⁻¹ 中心)

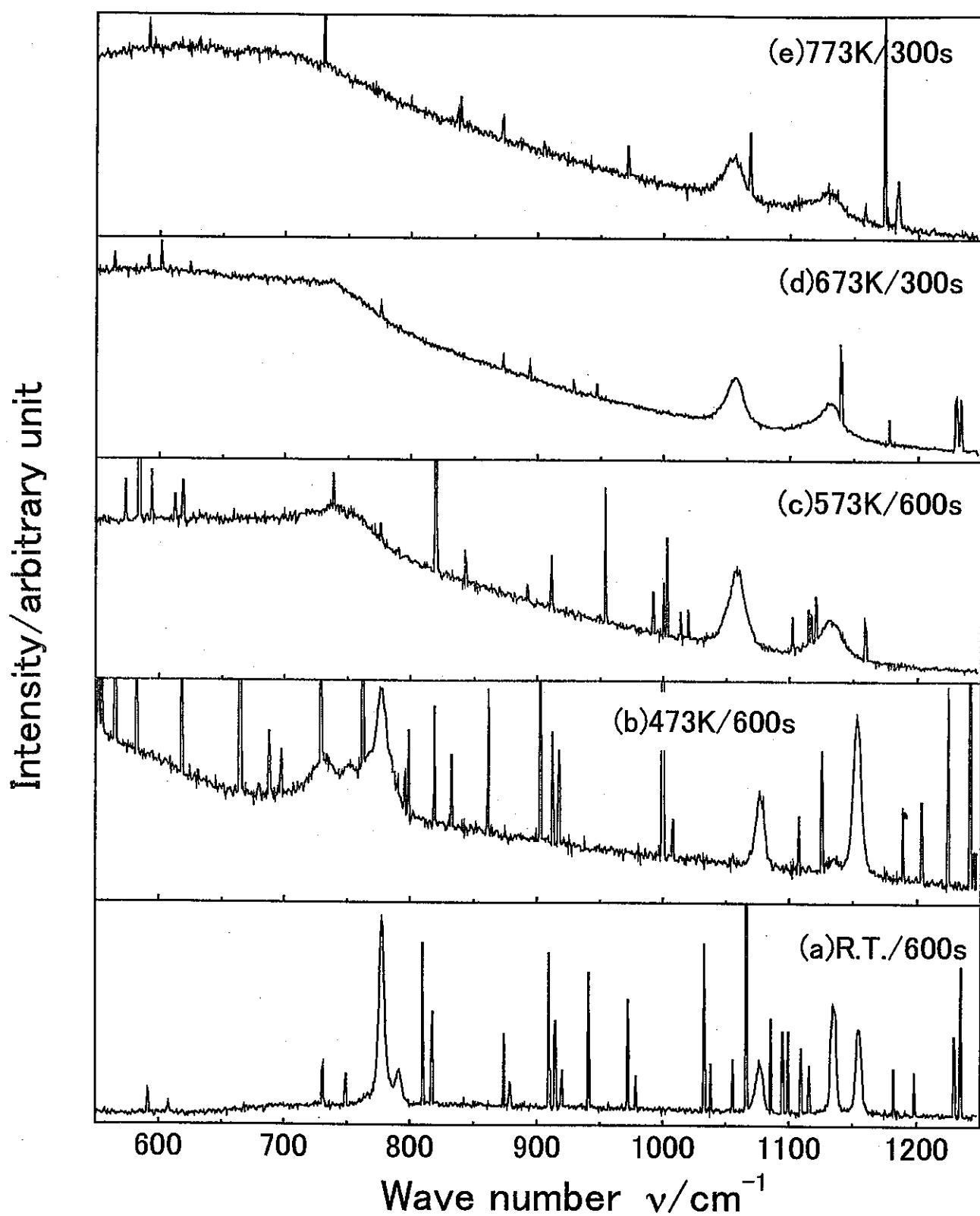


図 5-2 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの温度変化
(900cm^{-1} 中心)

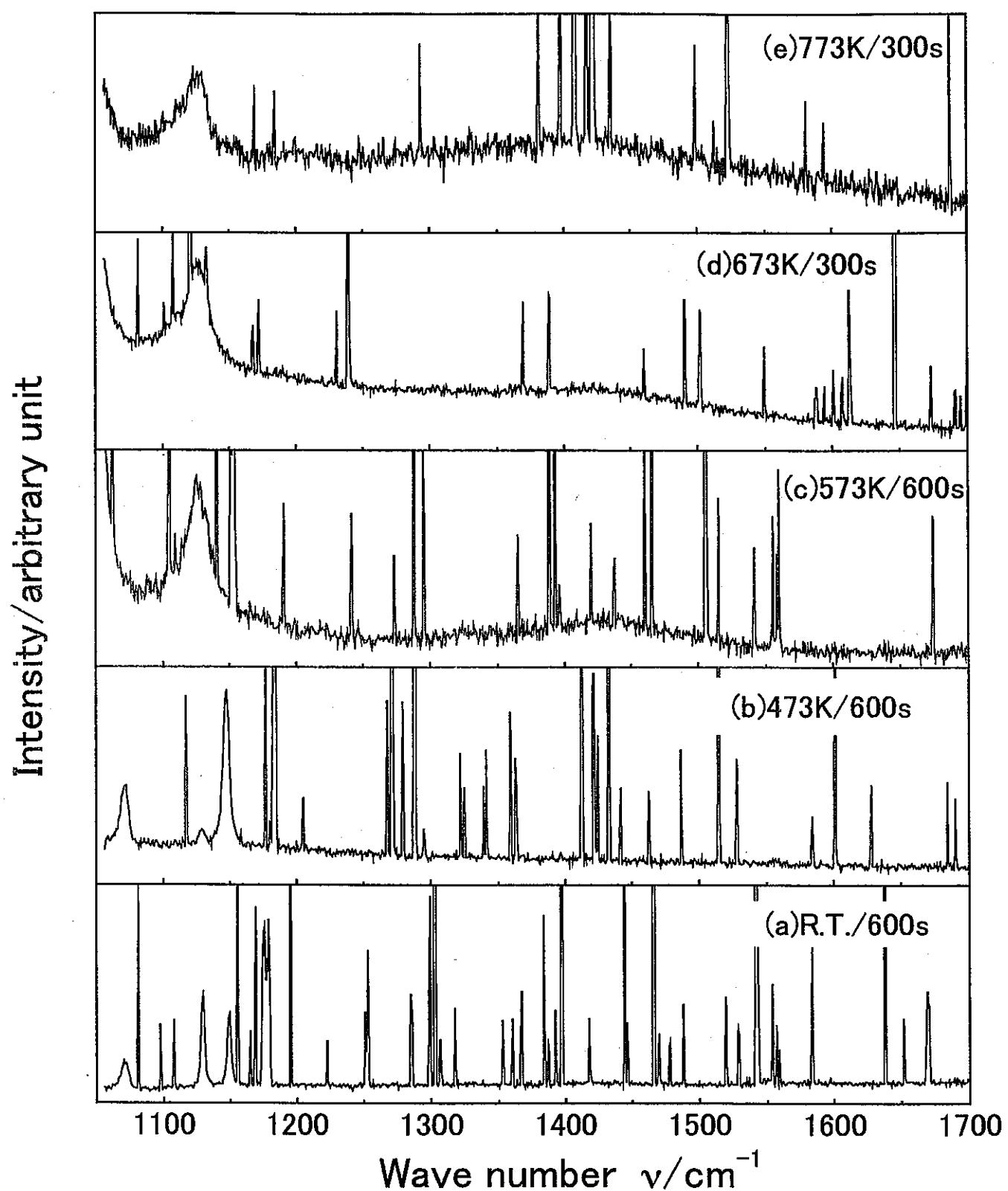


図 5-3 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの温度変化
(1400cm^{-1} 中心)

Intensity/arbitrary unit

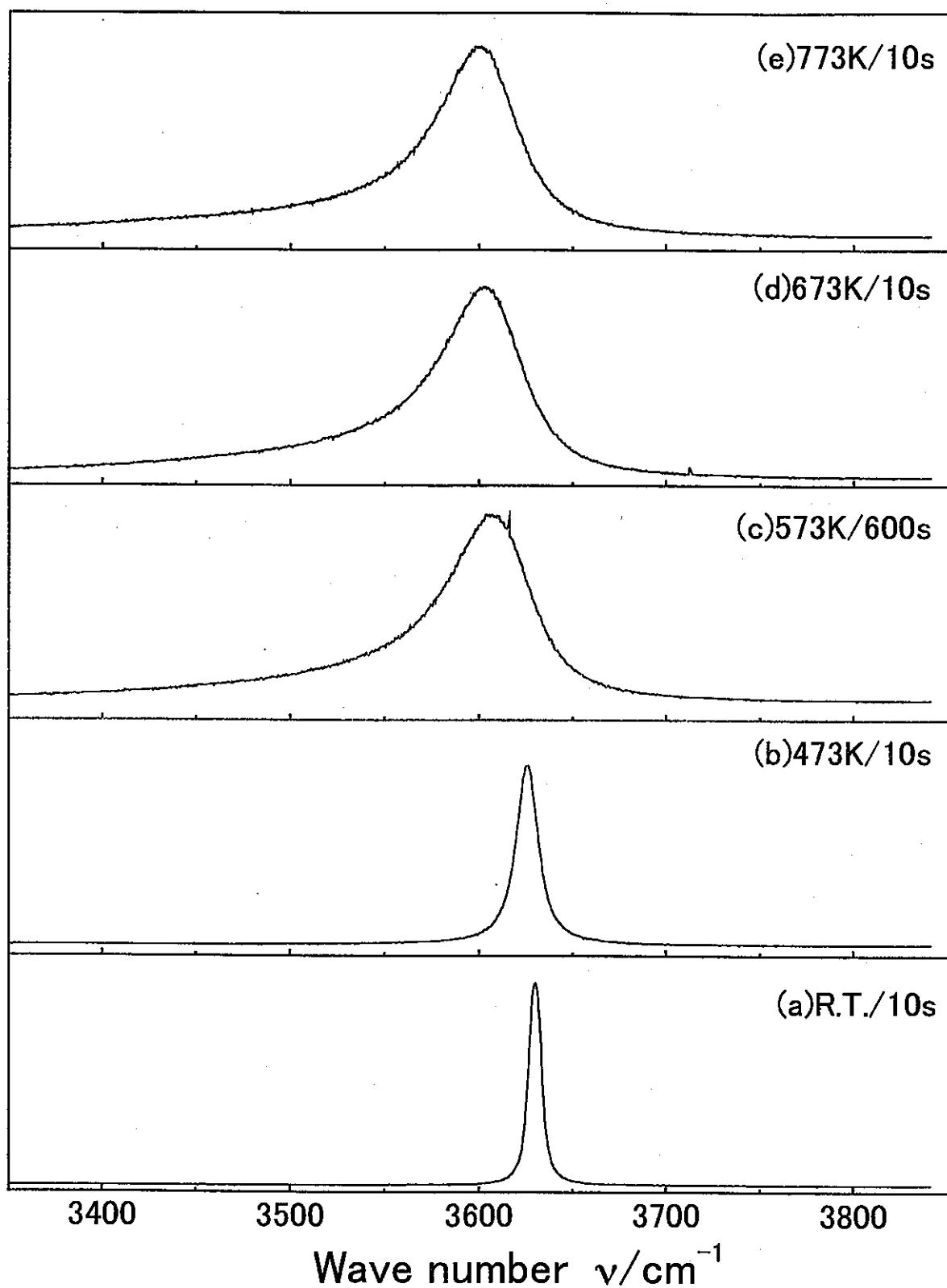


図 5-4 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの温度変化
(3600cm⁻¹ 中心)

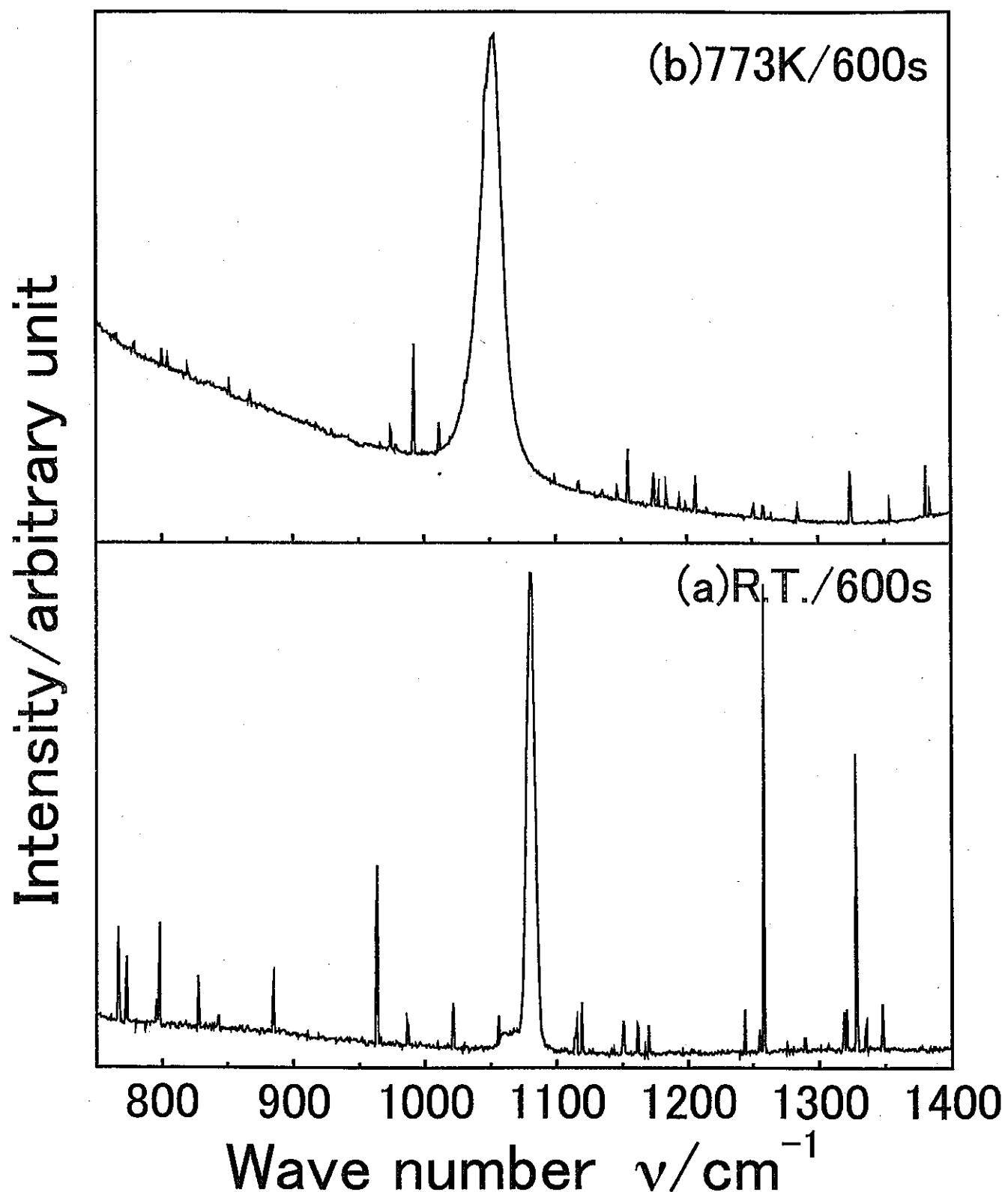


図 6 $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの温度変化
(1100cm^{-1} 中心)

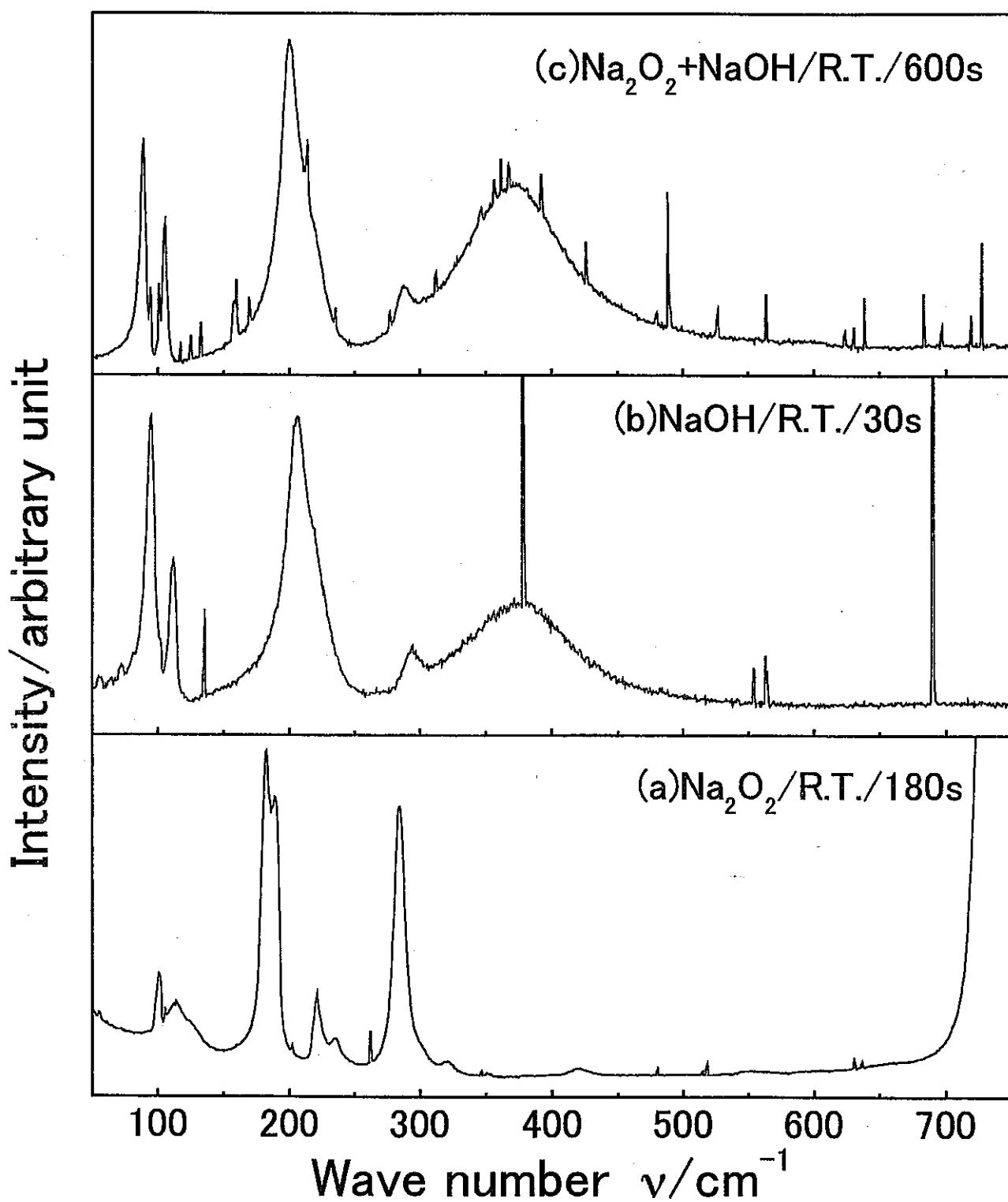


図 7-1 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較
(R.T., 400cm^{-1} 中心)

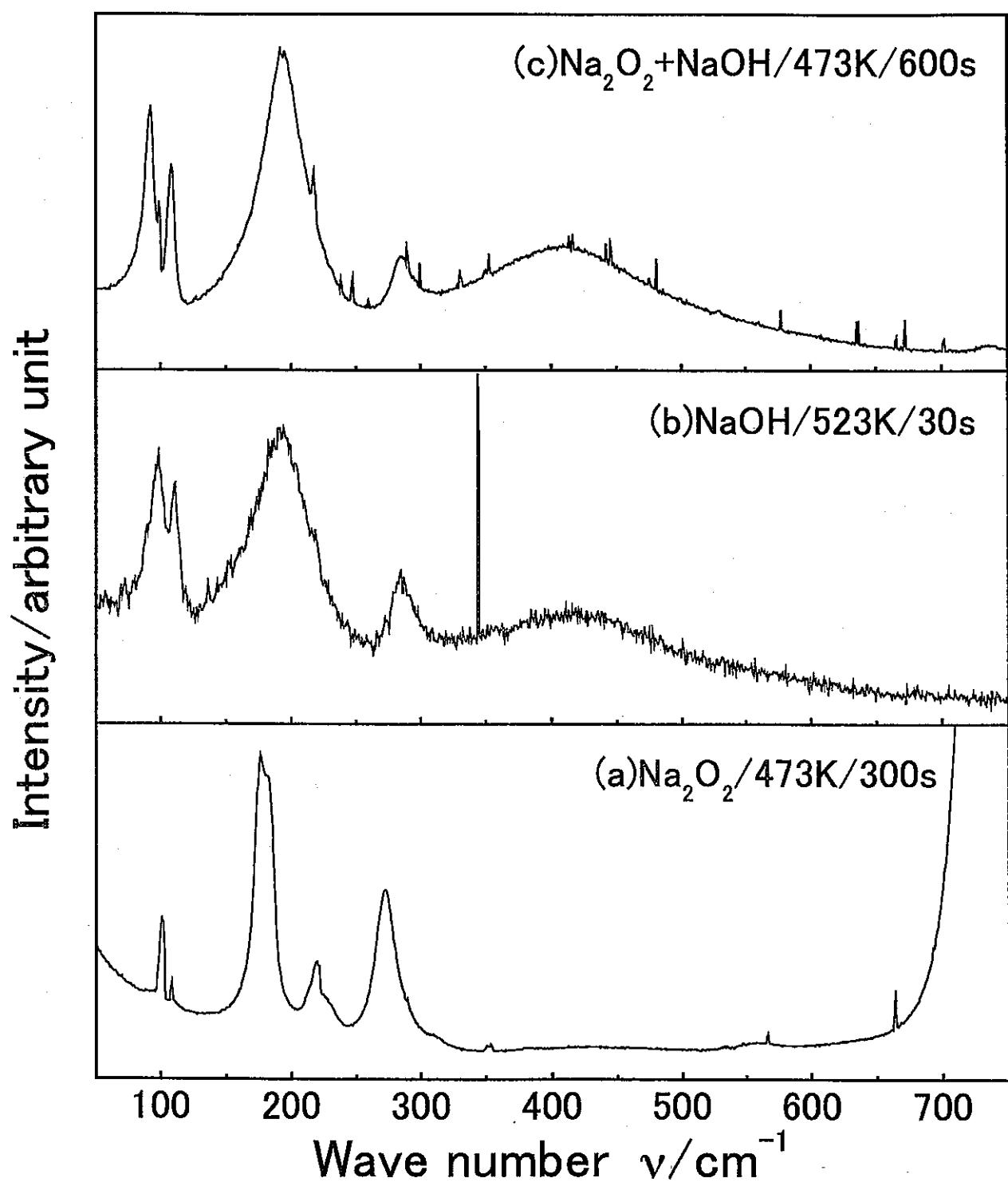


図 7-2 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較
(473K 及び 523K、 400cm^{-1} 中心)

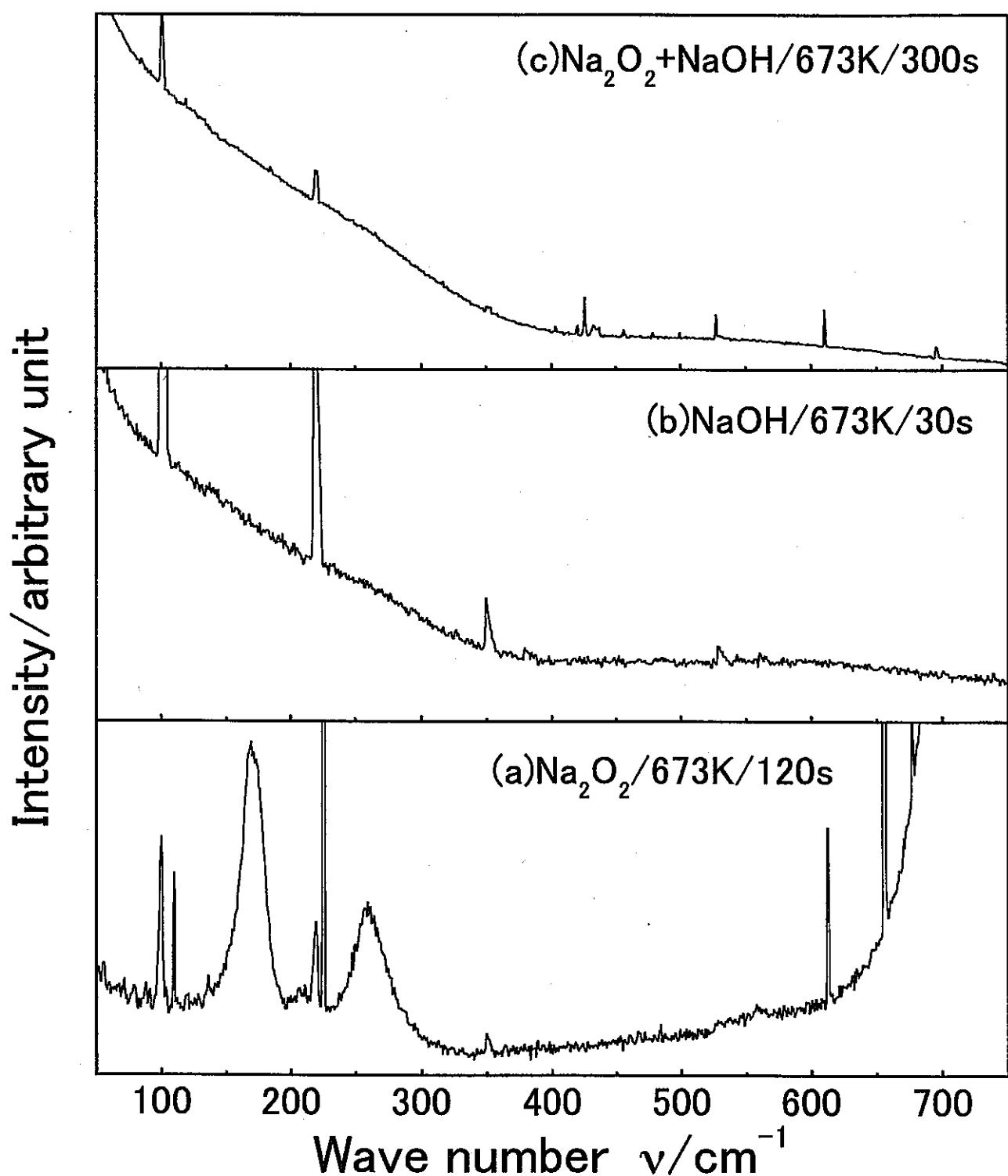


図 7-3 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較
(673K, 400cm⁻¹ 中心)

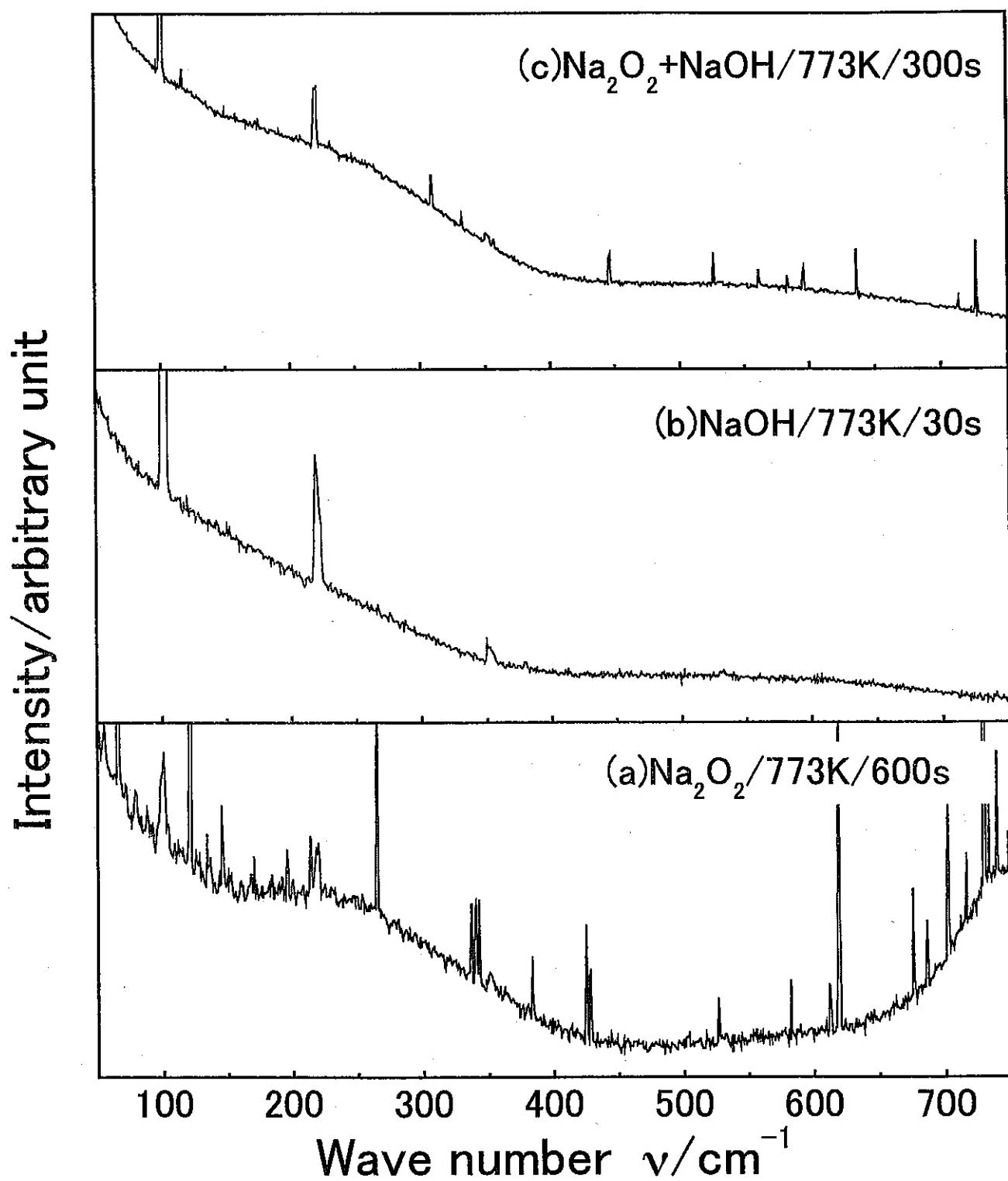


図 7-4 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較
(773K, 400cm^{-1} 中心)

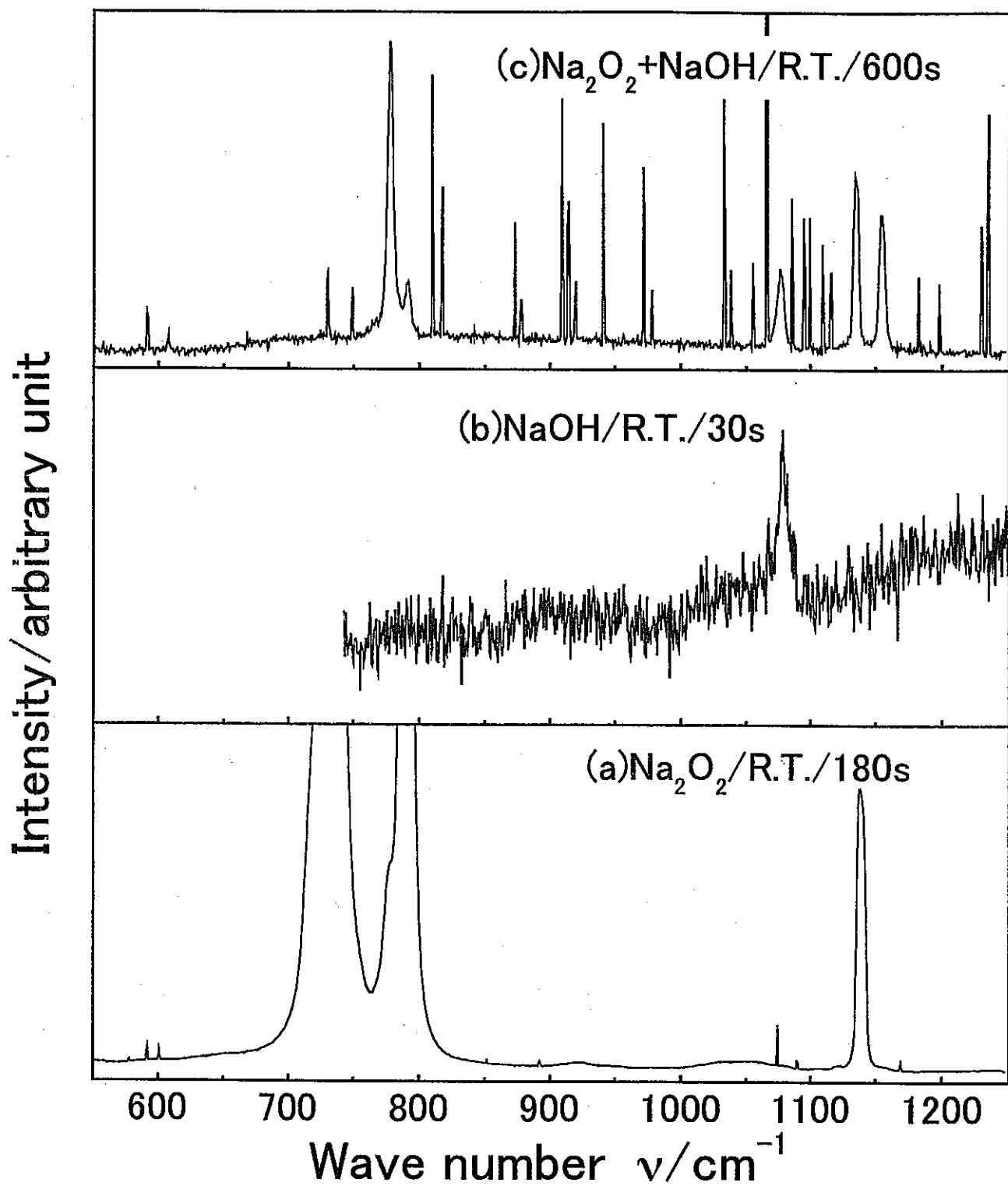


図 7-5 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較
(R.T.、 900cm^{-1} 中心)

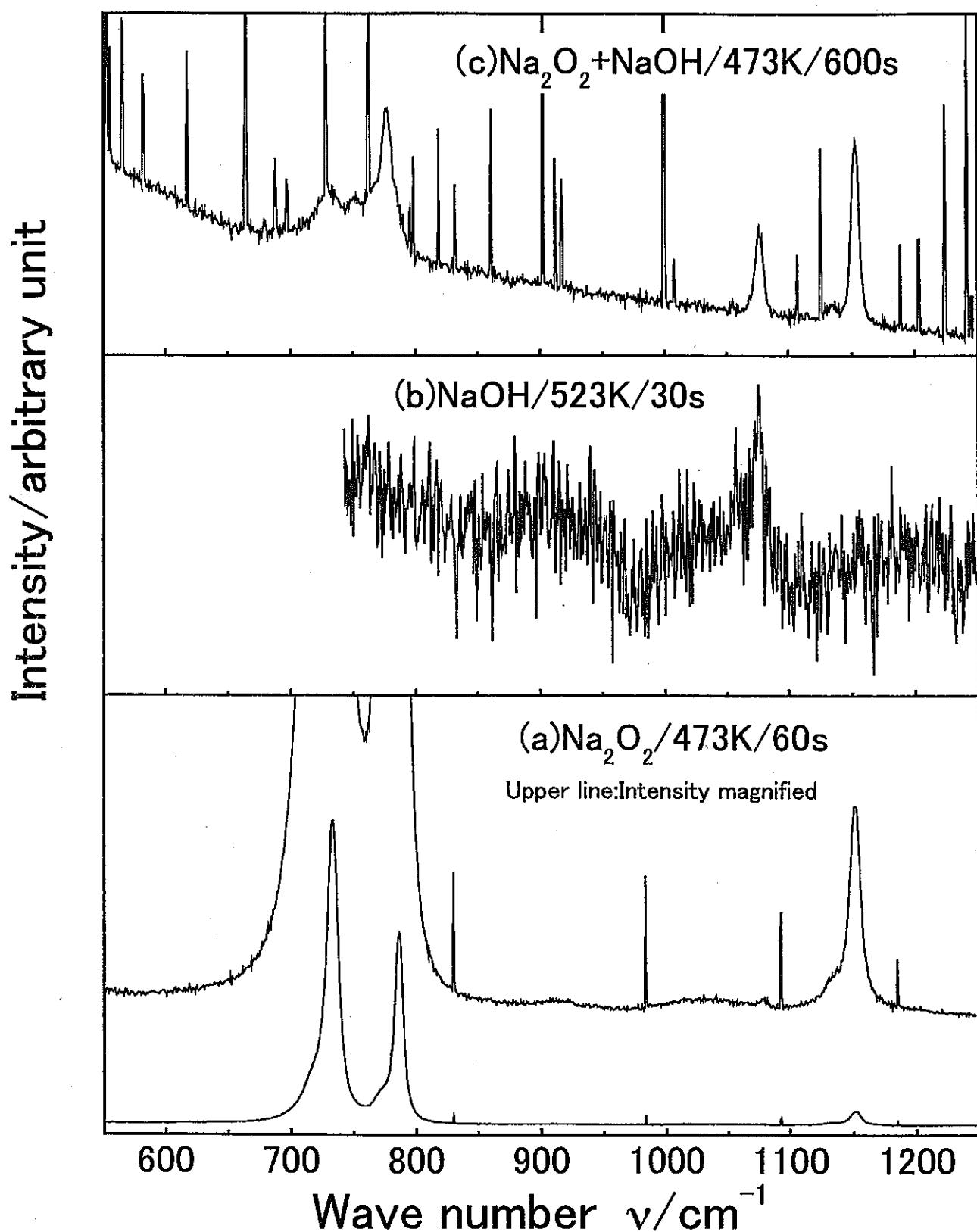


図 7-6 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較
(473K 及び 523K, 900cm^{-1} 中心)

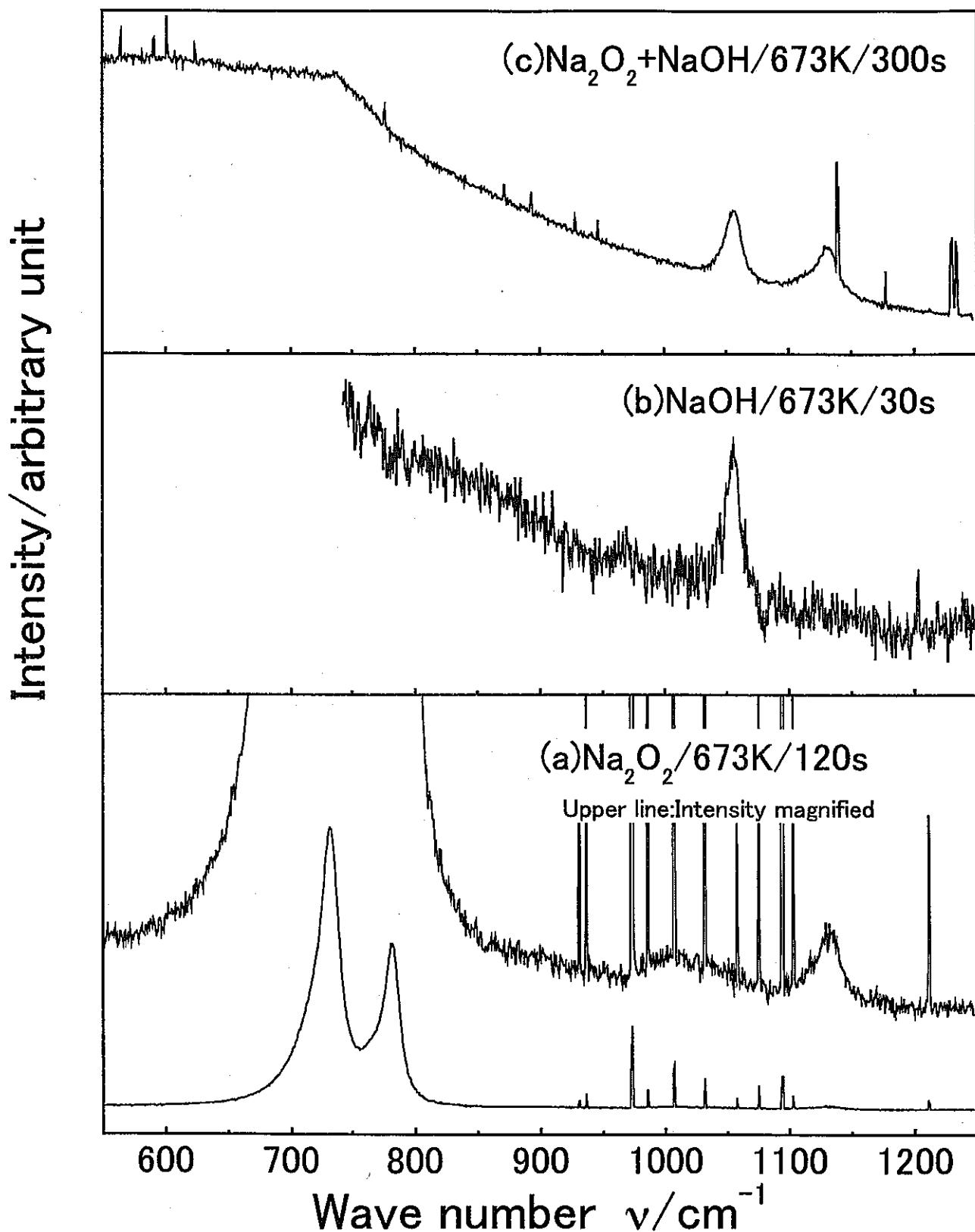


図 7-7 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較
(673K, 900cm⁻¹ 中心)

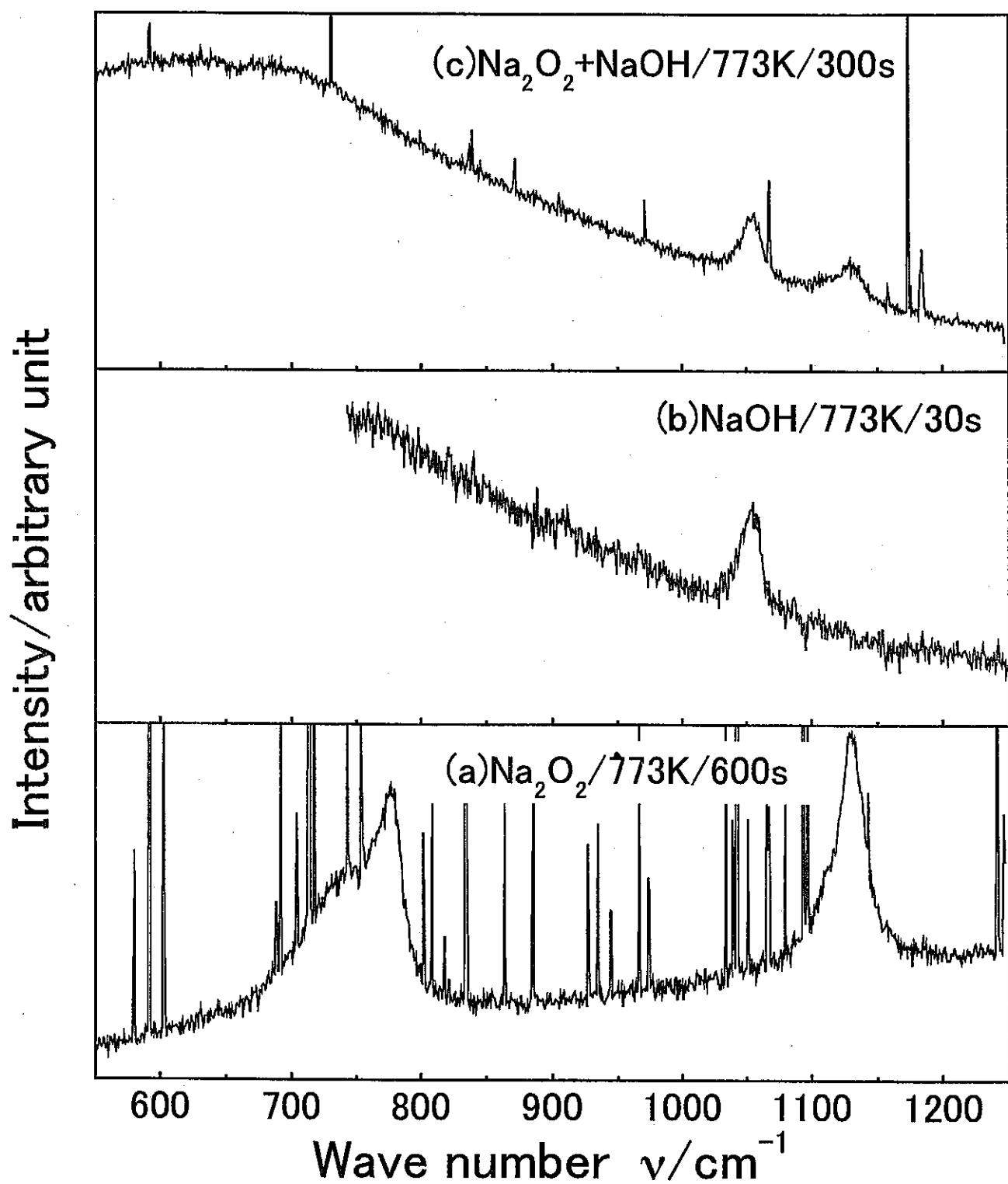


図 7-8 Na_2O_2 、 NaOH 及び $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較
(773K, 900 cm^{-1} 中心)

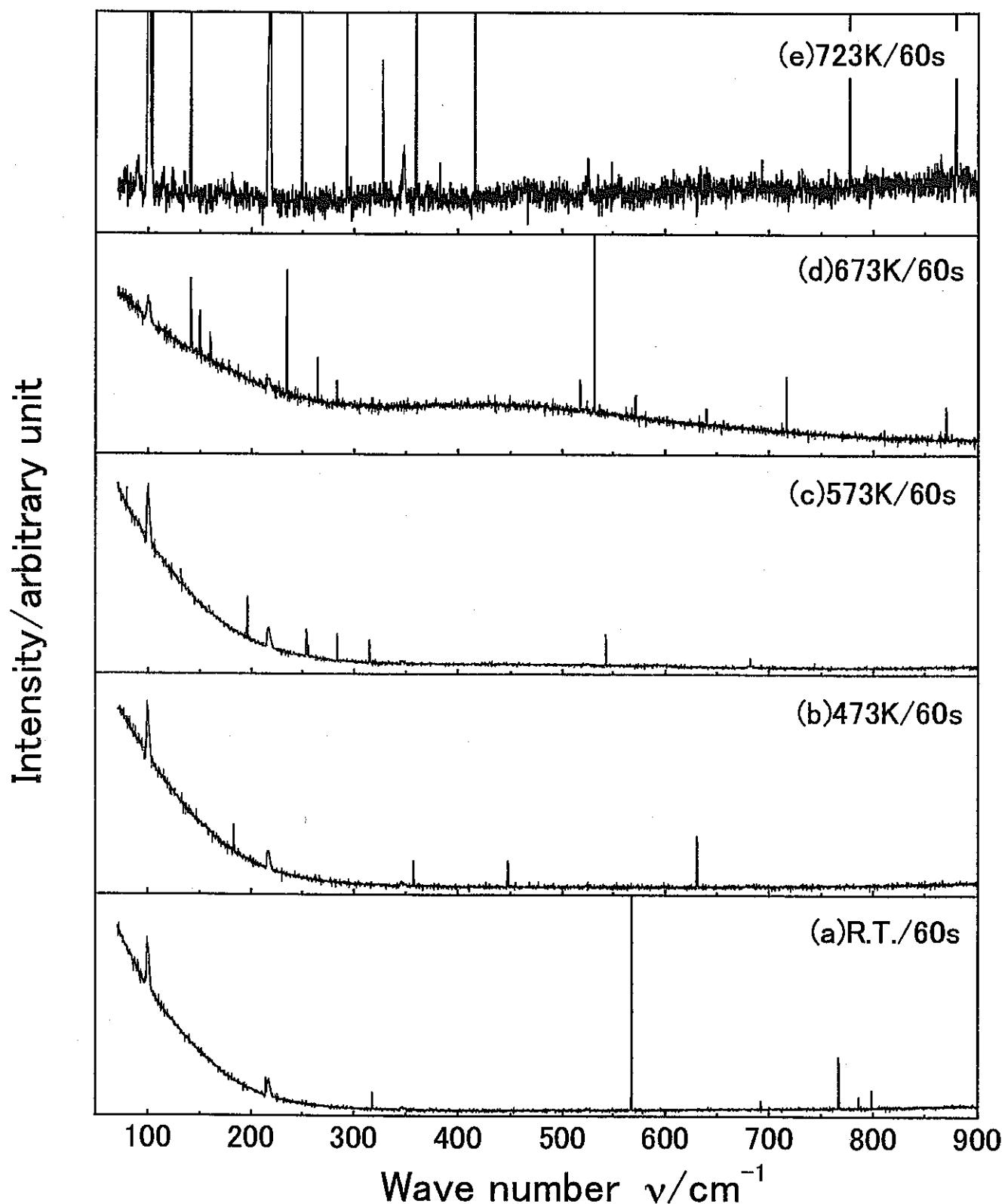


図 8-1 KO_2 のラマンスペクトル温度変化
(500cm^{-1} 中心)

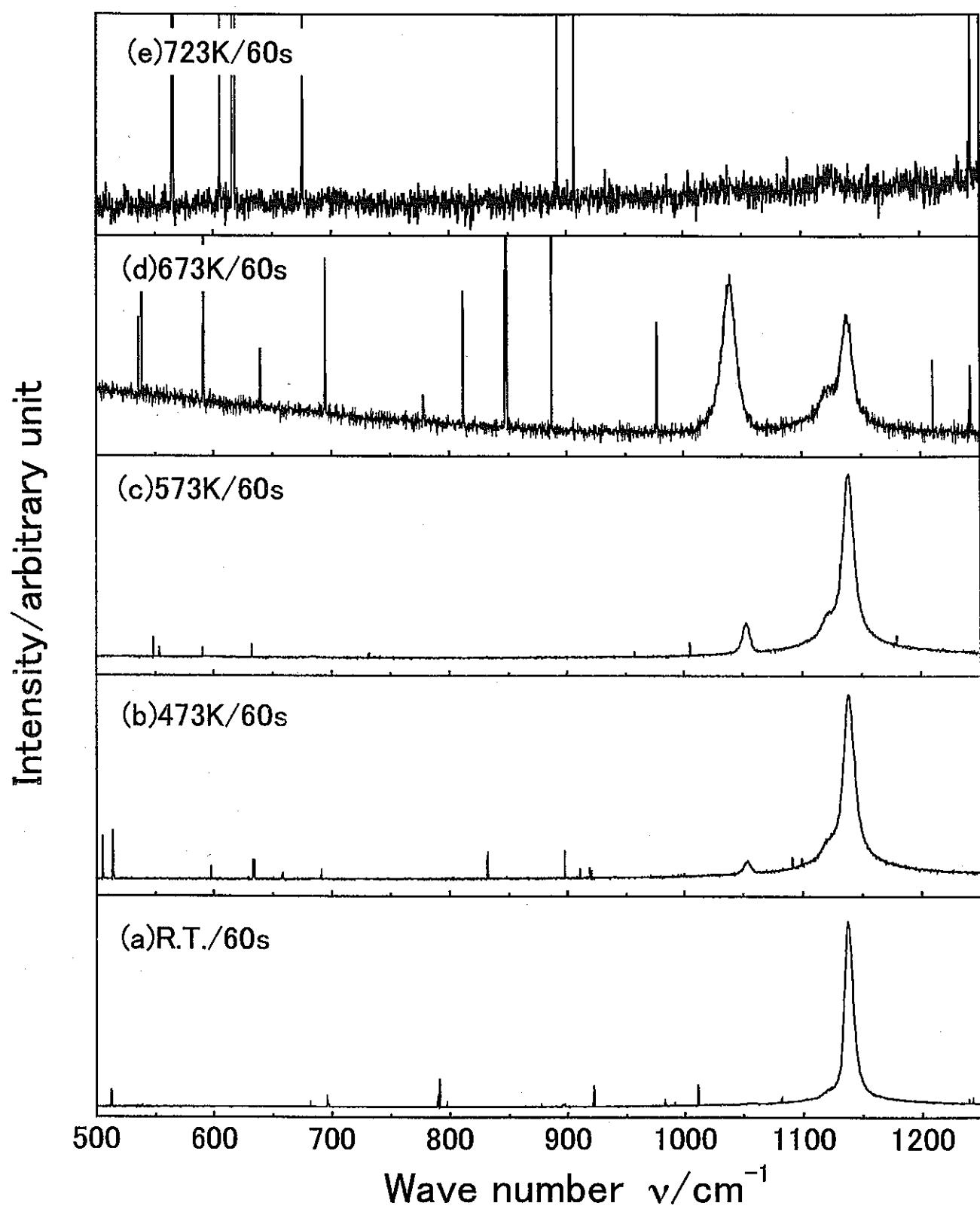


図 8-2 KO_2 のラマンスペクトル温度変化
(900cm^{-1} 中心)

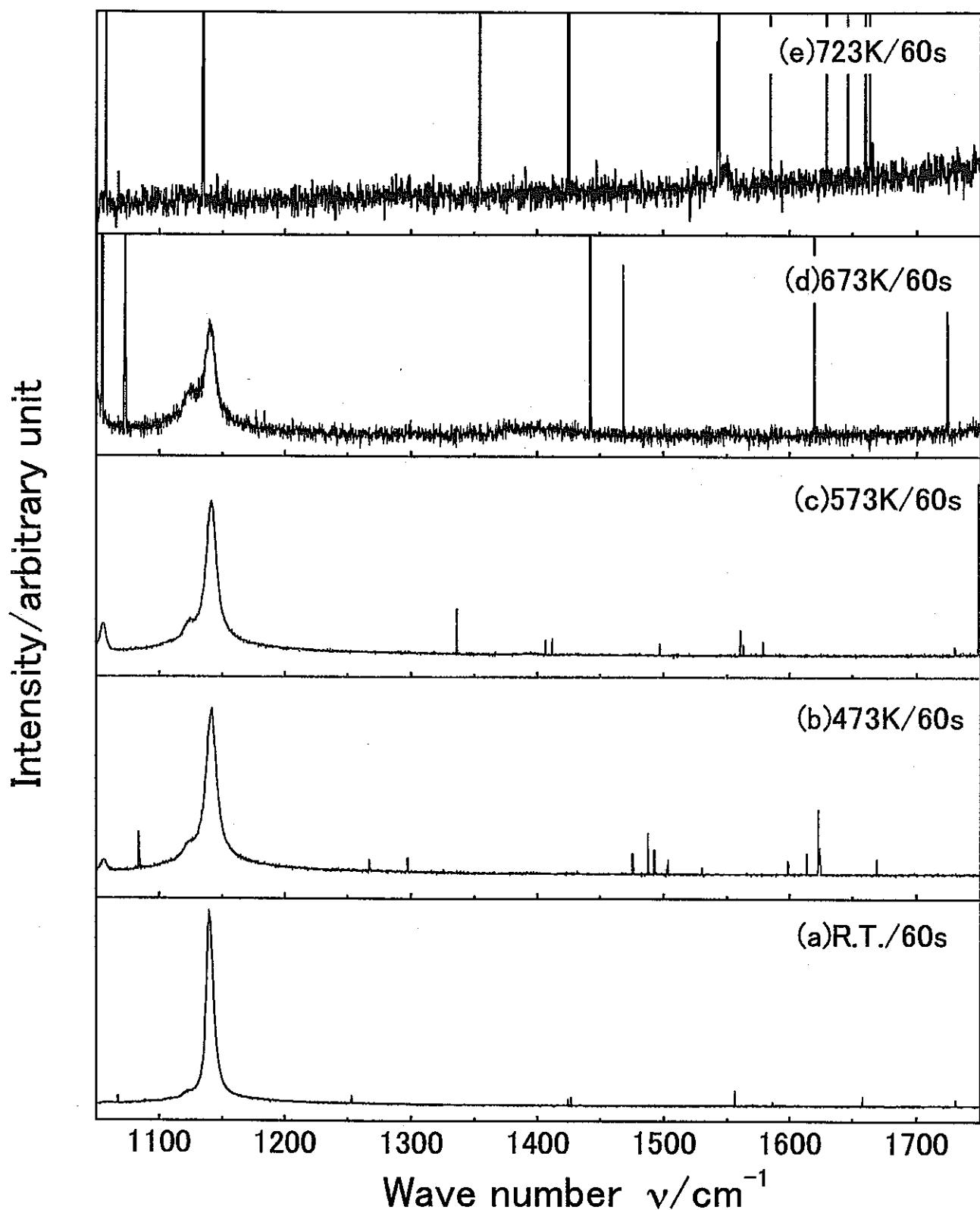


図 8-3 KO_2 のラマンスペクトル温度変化
(1400cm^{-1} 中心)

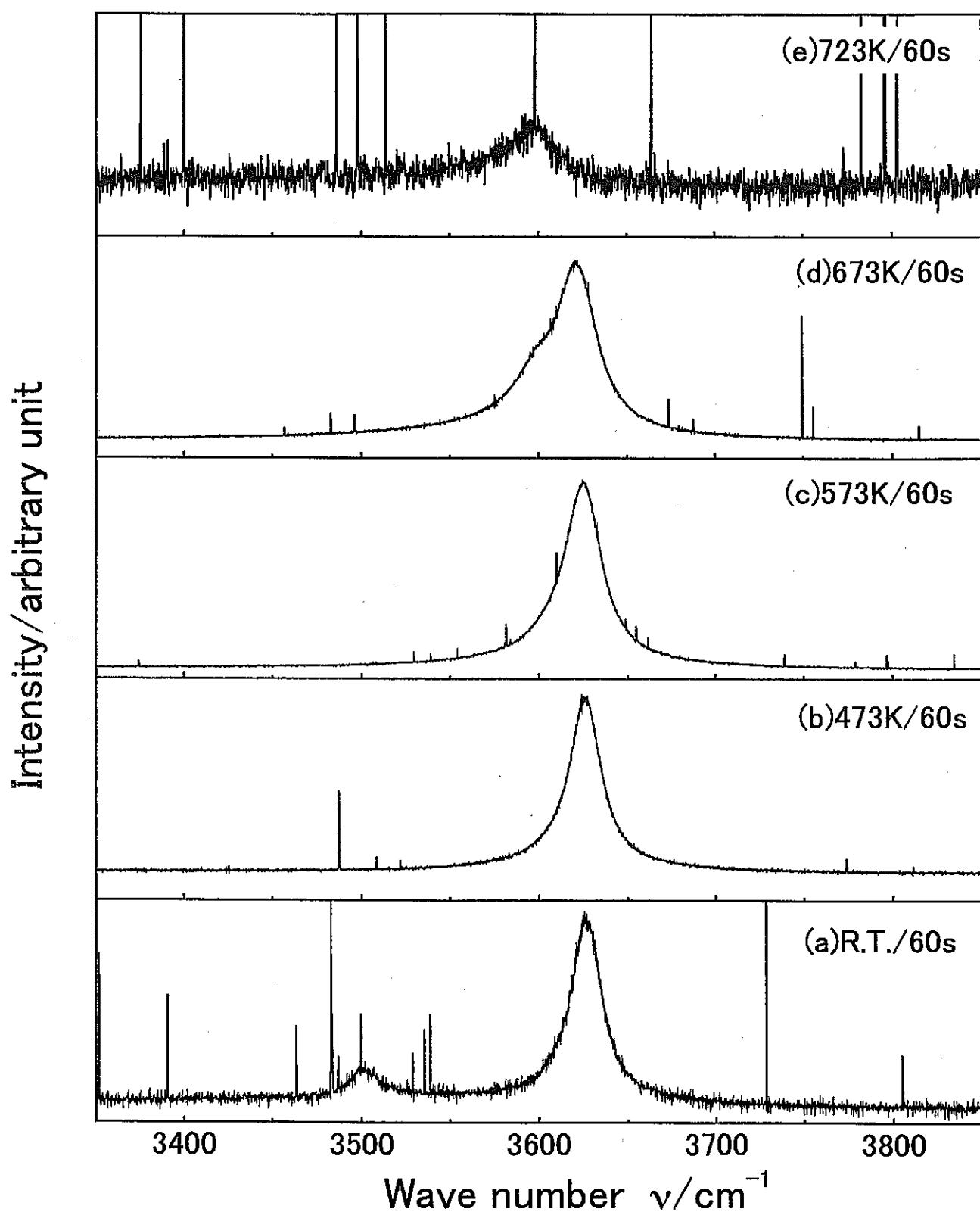


図 8-4 KO_2 のラマンスペクトル温度変化
(3600cm^{-1} 中心)

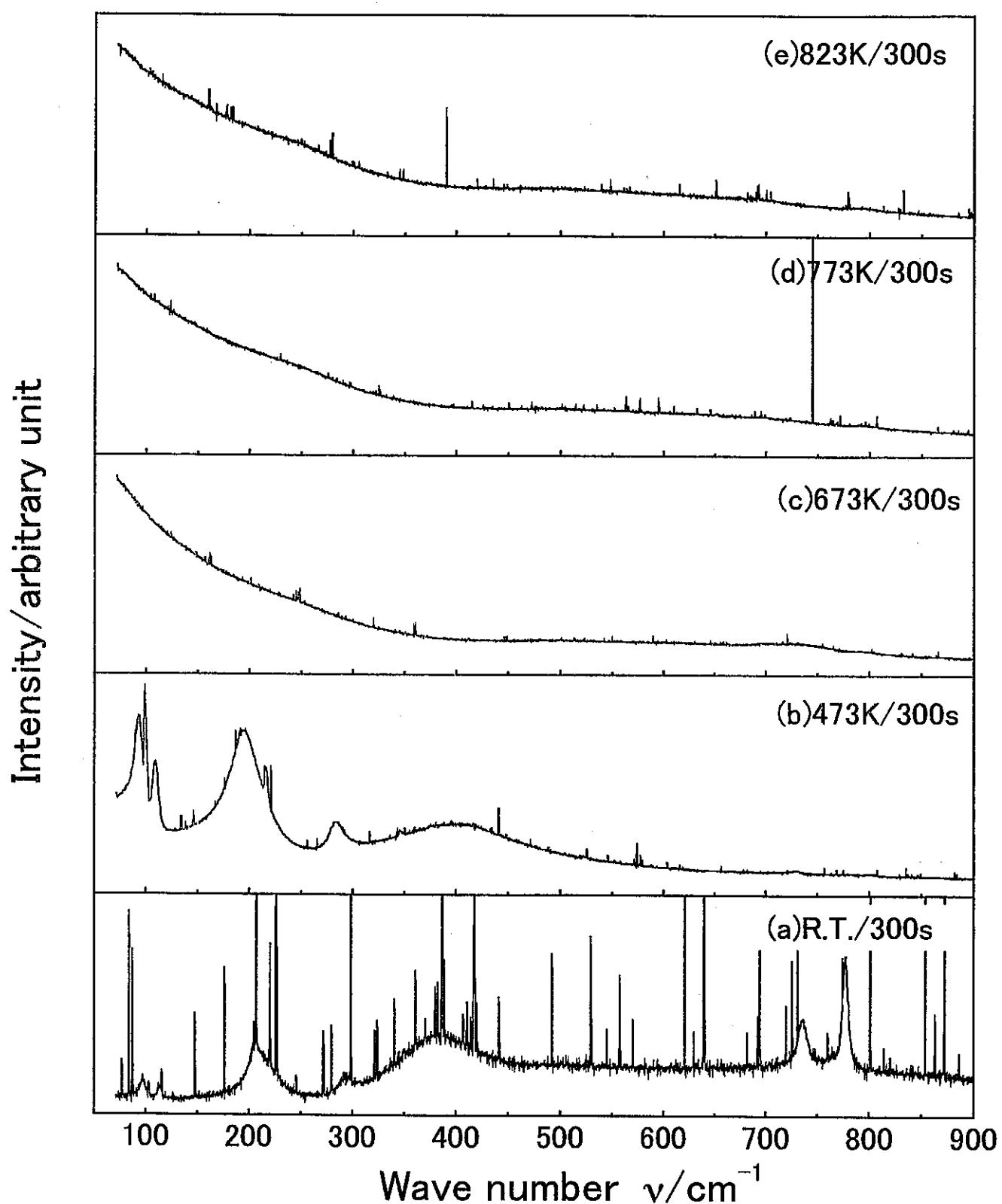


図 9-1 $\text{KO}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトル温度変化
(500cm^{-1} 中心)

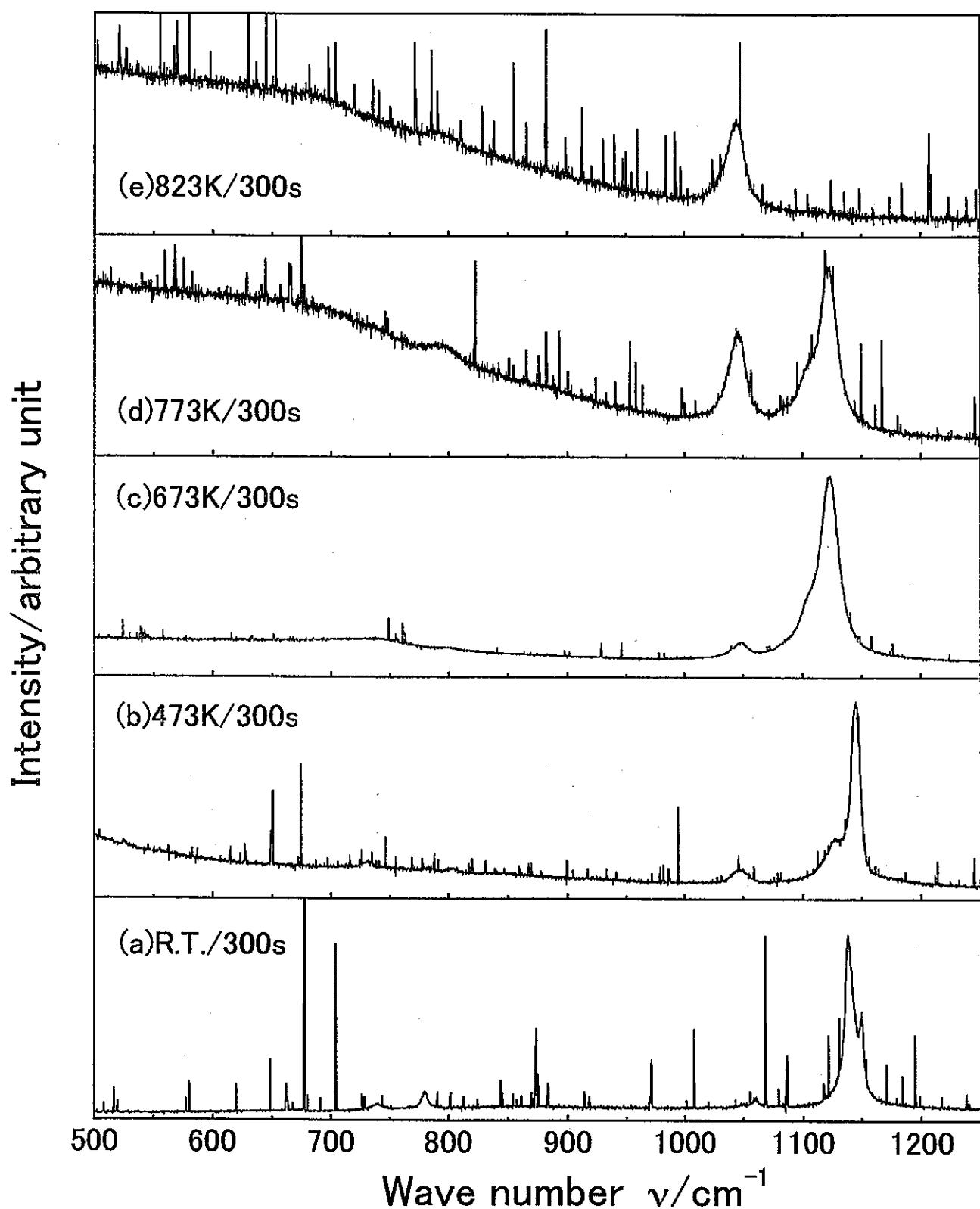


図 9-2 $\text{KO}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトル温度変化
(900cm^{-1} 中心)

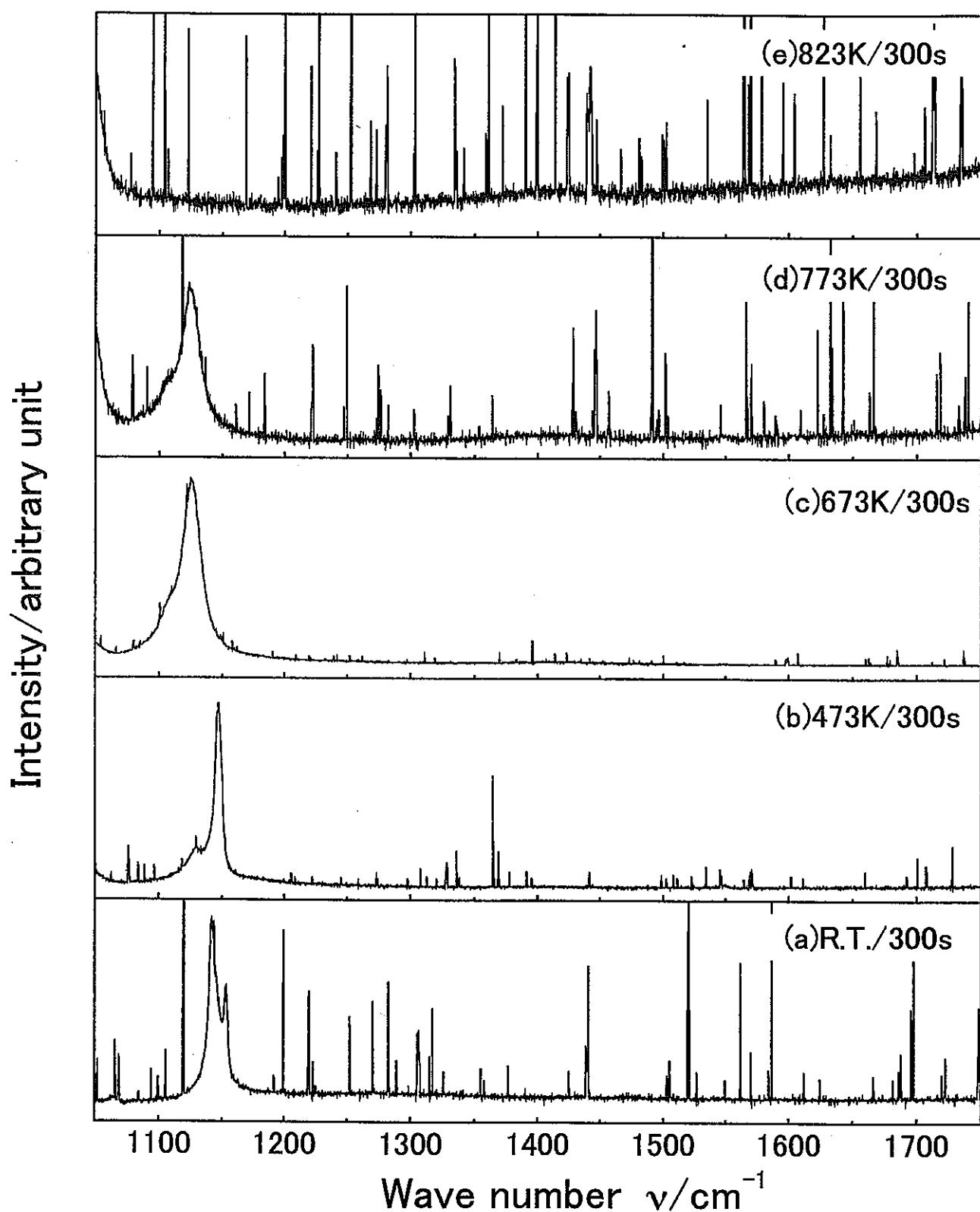


図 9-3 $\text{KO}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトル温度変化
(1400cm^{-1} 中心)

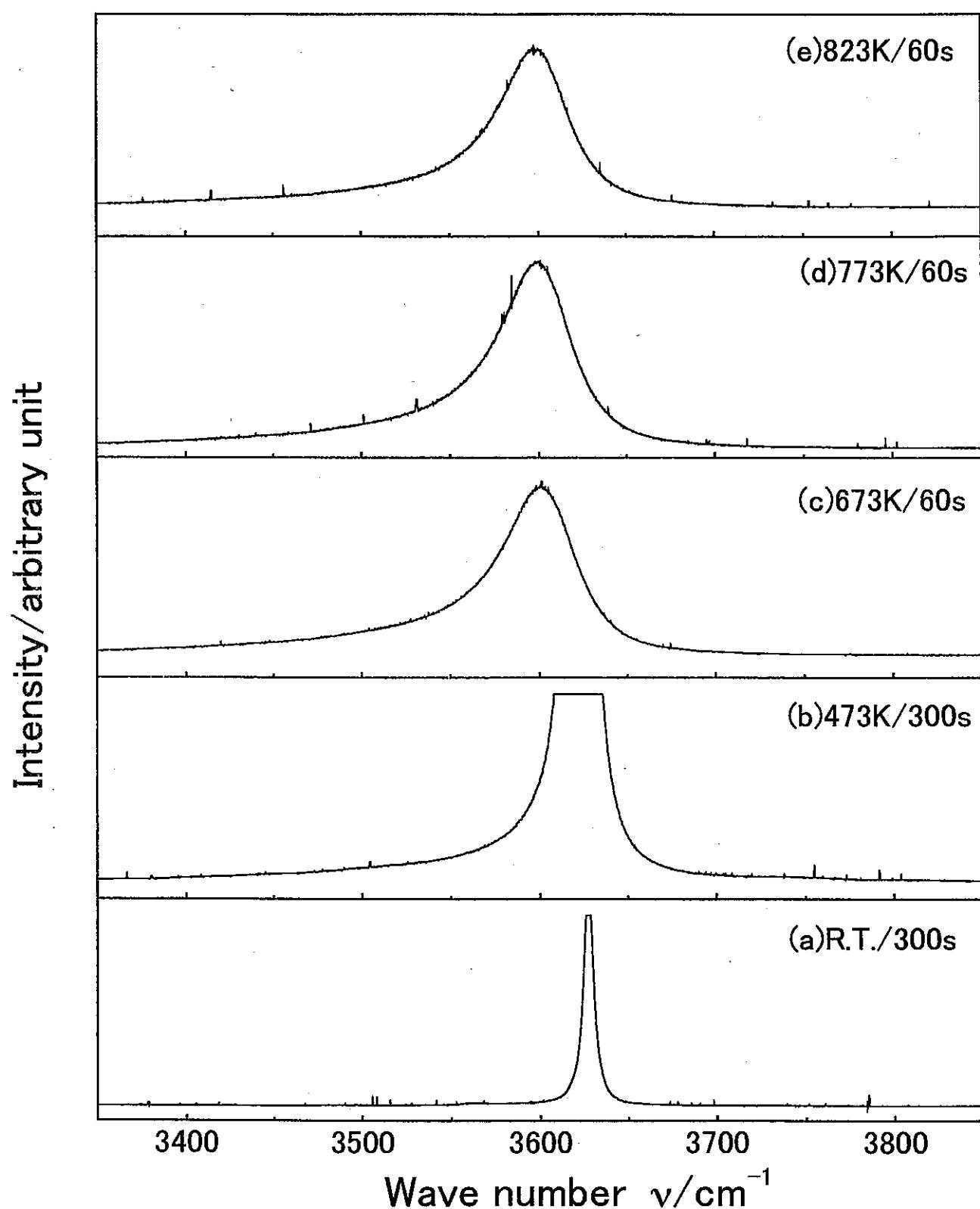


図 9-4 KO₂+NaOH 混合試薬のラマンスペクトル温度変化
(3600cm⁻¹ 中心)

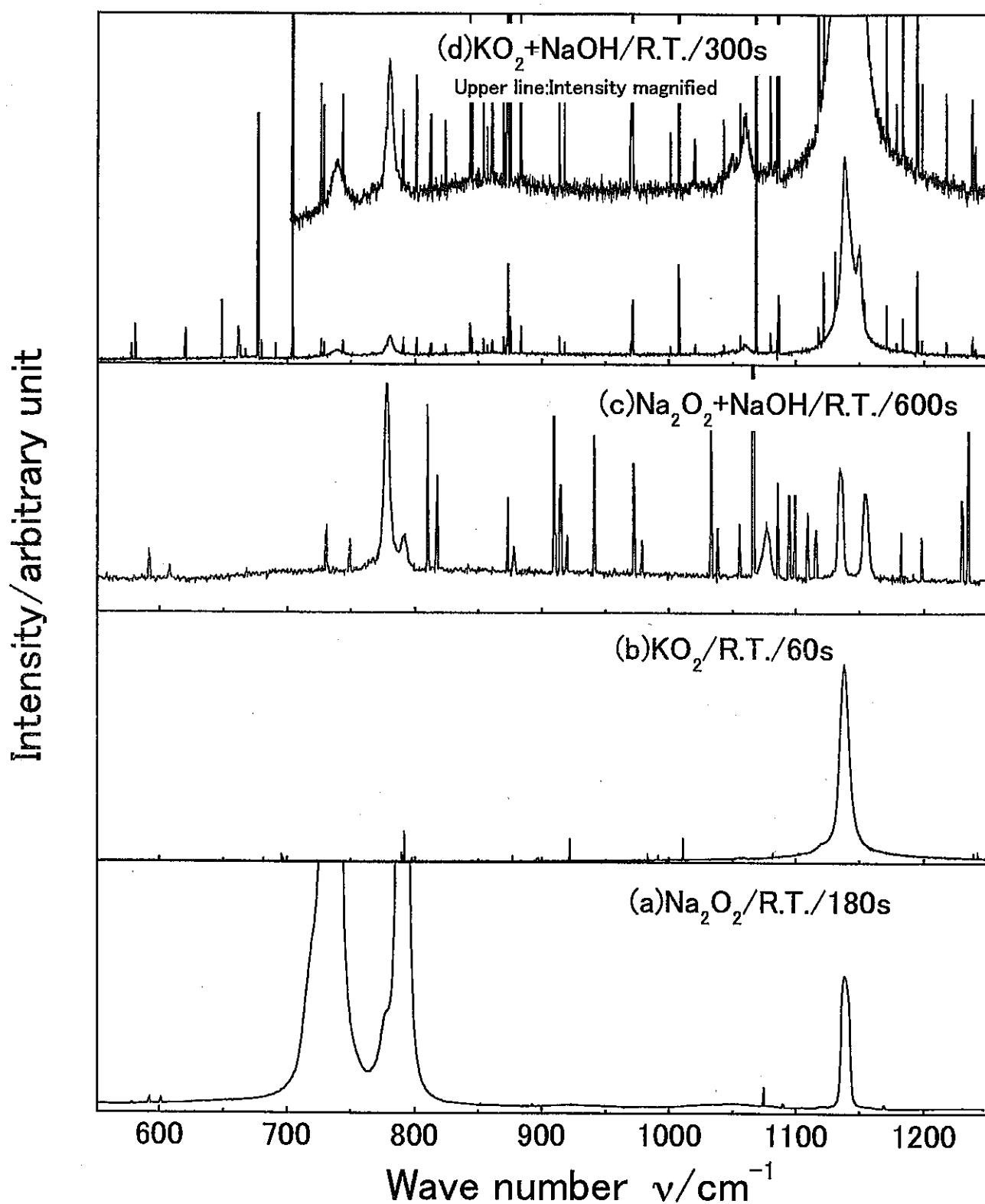


図 10-1 Na_2O_2 、 KO_2 、 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬及び $\text{KO}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (R.T.、 900cm^{-1} 中心)

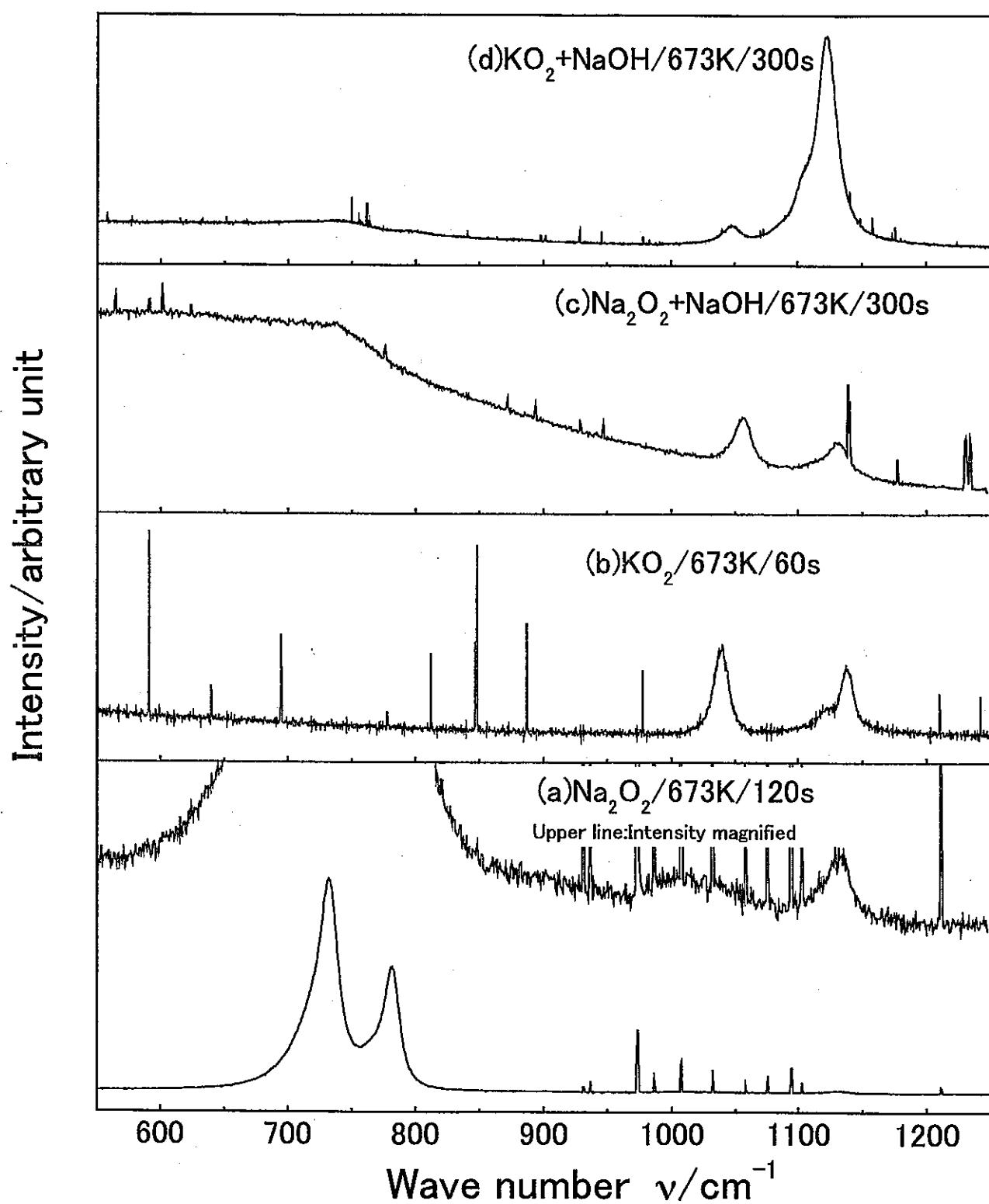


図 10-2 Na_2O_2 、 KO_2 、 $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬及び $\text{KO}_2 + \text{NaOH}$ 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (673K, 900cm⁻¹ 中心)

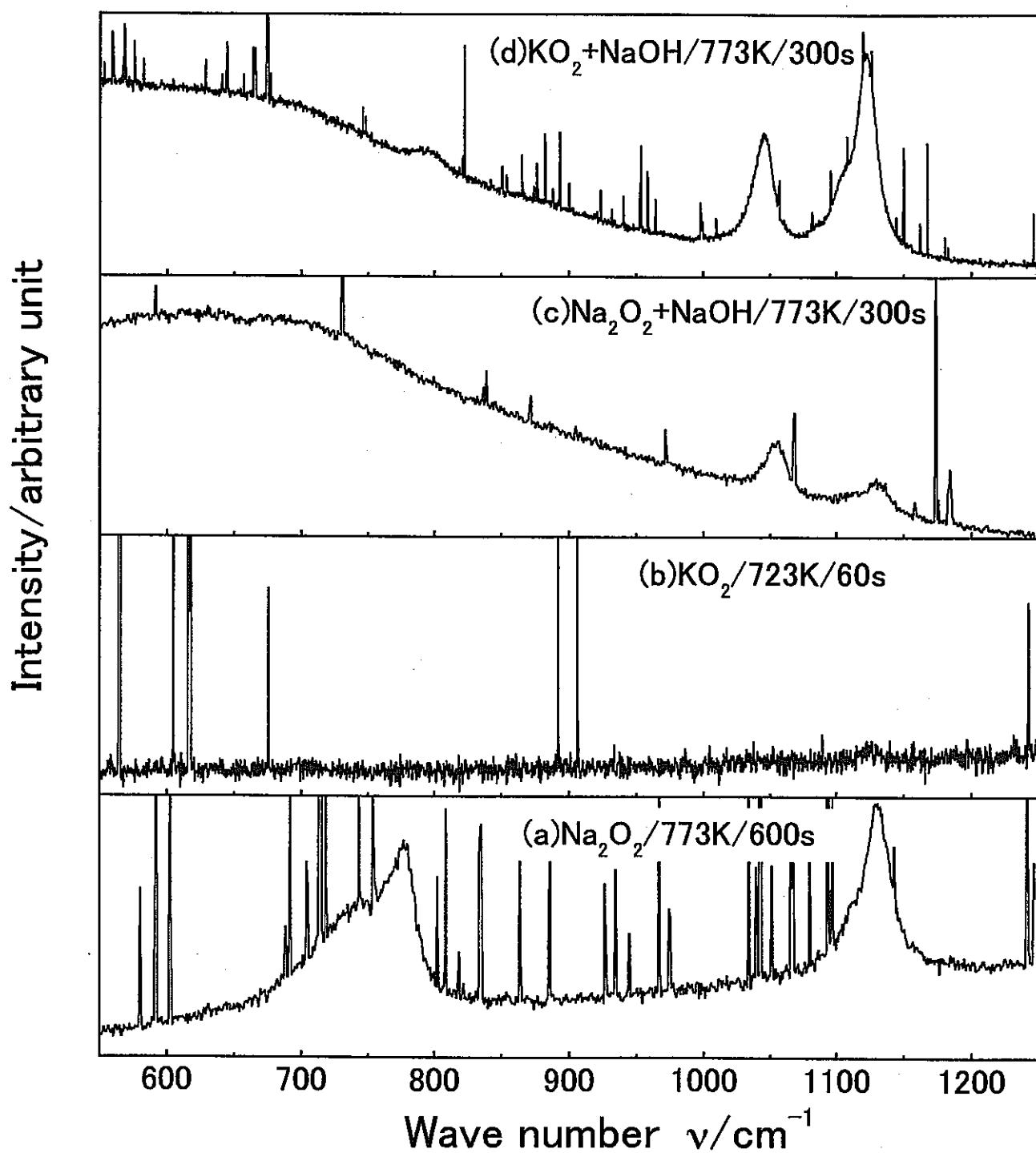


図 10-3 Na_2O_2 、 KO_2 、 $\text{Na}_2\text{O}_2+\text{NaOH}$ 混合試薬及び KO_2+NaOH 混合試薬のラマンスペクトルの比較 (773K 及び 723K, 900cm⁻¹ 中心)

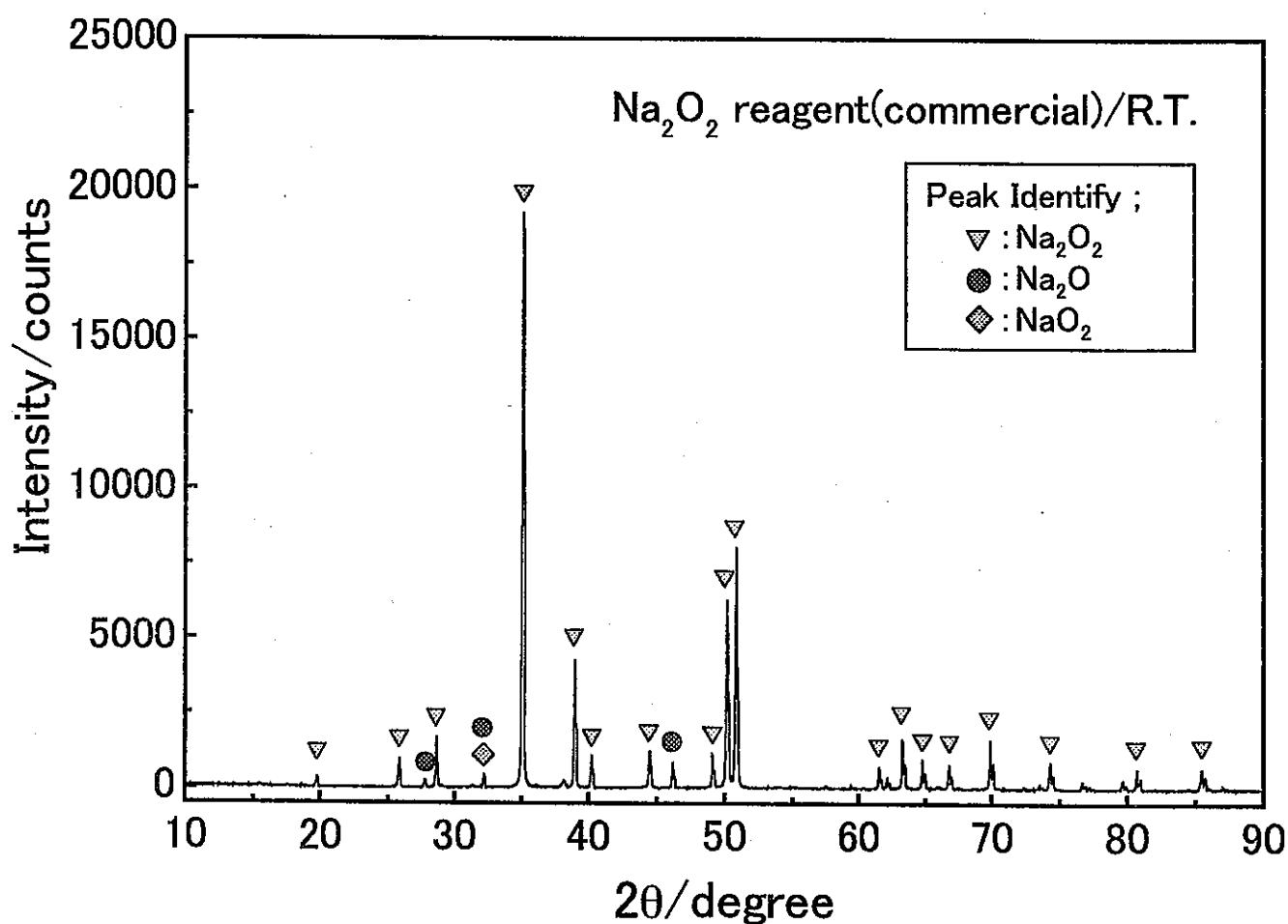


図 11 Na_2O_2 試薬(市販)の XRD 分析結果