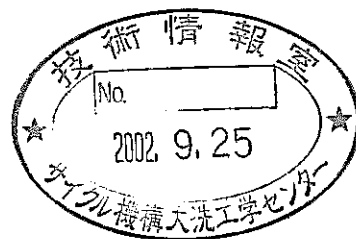


高温高腐食性溶融体の構造解析に関する研究

[先行基礎工学分野に関する成果報告書]

(研究報告)



2002年4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番地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)
2002

高温高腐食性溶融体の構造解析に関する研究
(研究報告)

大鳥範和*、上野文義**

要 旨

高温のナトリウムが大気中において燃焼するとき、同時に大気中の水分とも反応して NaOH が生成され、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を形成する場合が考えられる。この溶融体中に過酸化物イオン(O_2^{2-})が存在する場合、その高い酸化能力によって接触する鉄鋼材料などを著しく腐食して NaFe 複合酸化物を生成すると考えられている。本研究は、ラマン分光法によって高温の NaOH 溶媒中に溶存する腐食性化学種の検出可能性と腐食生成物の識別可能性を調べることを目的として実施した。また、本研究をさらに発展させる目的で紫外線レーザーを用いたラマン分光システムの開発も平行して行った。

その結果、腐食性溶存化学種の一つと考えられる過酸化物イオンは Na_2O_2 中では 873K まで、NaOH 溶媒中では 823K まである程度安定に存在することが示された。また、超酸化物イオン (O_2^-) は KO_2 中では 873K まで、NaOH 溶媒中では 773K まである程度安定に存在することが示された。考察の結果、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結論された。以上の結果、NaOH 溶媒中に溶存する腐食性化学種として過酸化物イオンの可能性が示され、「溶融塩型腐食」における反応機構の基礎を証拠づけるものと結論された。一方、腐食生成物である NaFe 複合酸化物については、 α -NaFeO₂、 β -NaFeO₂、Na₄FeO₃、Na₅FeO₄、及び Na₃FeO₃ の 573K までの特徴的なピークを観測することができ、ラマン分光分析法によって各々識別可能であることが明らかにされ、化学的同定法としての有用性が示された。

* 大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究グループ 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)

** 大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究グループ

A Study on Structural Analysis of Highly Corrosive Melts at High Temperature

Norikazu Ohtori*, Fumiyoshi Ueno**

Abstract

When sodium is burned at high temperature in the atmosphere, it reacts simultaneously with H₂O in the atmosphere so that it can produce high temperature melt of sodium hydroxide as a solvent. If this melt includes peroxide ion (O₂²⁻), it will be a considerably active and corrosive for iron so that several sodium iron double oxides will be produced as corrosion products after the reaction with steel structures. The present study was carried out in order to investigate the ability of presence of peroxide ion in sodium hydroxide solvent at high temperature and that of identification of the several corrosion products using laser Raman spectroscopy. The measurement system with ultraviolet laser was developed simultaneously in the present work to improve the ability of the measurement at high temperature.

As results from the measurements, the possibility of the presence of peroxide ion was shown up to 873K in sodium peroxide and 823K in the melt of sodium hydroxide mixed with sodium peroxide. As for superoxide ion, the possibility of the presence was showed up to 873K in potassium superoxide and up to 773K in the melt of sodium hydroxide mixed with potassium superoxide. As a result from consideration, it was concluded that superoxide ion will not change into peroxide ion in sodium hydroxide solvent at high temperature. On the basis of the above results, it was concluded that the possibility of presence of peroxide ion was shown as a corrosive chemical species in the molten sodium hydroxide at high temperature and this gave an evidence for the reaction mechanism of "melting salt type corrosion". As for sodium iron double oxides, Raman spectra for α -NaFeO₂, β -NaFeO₂, Na₄FeO₃, Na₅FeO₄, and Na₃FeO₃ has been successfully measured up to 573K. The obtained spectra show the usefulness of Raman spectroscopy as a chemical identification method for these sodium iron double oxides at high temperature up to 573K.

* Visiting Research Fellow, Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center

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

** Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center

目 次

1. はじめに	1
2. 研究開発の方法	4
2.1 試料調製方法	4
2.2 ラマン分光実験方法	4
2.2.1 ラマン分光実験	5
2.2.2 紫外線レーザーラマン分光システム	6
3. 研究開発の結果	9
3.1 熔融 NaOH-Na ₂ O ₂ 系のラマンスペクトル	9
3.1.1 単成分系(Na ₂ O ₂ , NaOH, Na ₂ CO ₃ , KO ₂)	9
3.1.2 NaOH-Na ₂ O ₂ 系	10
3.1.3 NaOH-Na ₂ CO ₃ 及び NaOH-KO ₂ 系	11
3.2 NaFe 複合酸化物のラマンスペクトル	12
3.2.1 NaFeO ₂	12
3.2.2 Na ₄ FeO ₃	13
3.2.2.1 励起光強度変化と温度変化	13
3.2.2.2 高温でのスペクトルパターンの変化とその検討	13
3.2.3 Na ₃ FeO ₃ 及び Na ₅ FeO ₄	15
4. 考察	16
4.1 腐食性溶存化学種の検出可能性	16
4.2 腐食生成物の識別可能性	17
5. おわりに	19
参考文献	20

図 表 目 次

表1-1 供試試薬	23
表1-2 Na ₂ O ₂ の化学組成	23
表2 混合試料及び合成試料の調製方法	24
表3 ラマン分光分析装置の仕様	24
表4 ラマンスペクトル測定条件	25
図 2.2.1 可視光レーザーラマン分光システム	26
図 2.2.2 紫外線レーザーラマン分光システム	26
図 2.2.3 アルゴンイオンレーザーの自然放出線(364nm 基準)	27
図 2.2.4 紫外線レーザーの自然放出線除去装置の性能評価	28
図 2.2.5 回折格子の分光反射効率の波長依存性と偏光特性	29
図 2.2.6 CCD検出器の感度の波長依存性	29
図 2.2.7 可視光及び紫外線分光システムにおける Na ₂ CO ₃ の測定強度の比較	30
図 2.2.8 超高温試料観察容器	31
図 2.2.9 488nm 用ノッチフィルターの透過性能	32
図 3.1.1(a) Na ₂ O ₂ のラマンスペクトルの温度変化(50-750cm ⁻¹)	33
図 3.1.1(b) Na ₂ O ₂ のラマンスペクトルの温度変化(550-1250cm ⁻¹)	34
図 3.1.1(c) Na ₂ O ₂ のラマンスペクトルの温度変化(3350-3850cm ⁻¹)	35
図 3.1.2(a) NaOH のラマンスペクトルの温度変化(50-750cm ⁻¹)	36
図 3.1.2(b) NaOH のラマンスペクトルの温度変化(750-1450cm ⁻¹)	37
図 3.1.2(c) NaOH のラマンスペクトルの温度変化(3350-3850cm ⁻¹)	38
図 3.1.3 Na ₂ CO ₃ のラマンスペクトルの温度変化(750-1450cm ⁻¹)	39
図 3.1.4 KO ₂ のラマンスペクトルの温度変化(500-1250cm ⁻¹)	40
図 3.1.5(a) NaOH-Na ₂ O ₂ 系のラマンスペクトルの温度変化(50-750cm ⁻¹)	41
図 3.1.5(b) NaOH-Na ₂ O ₂ 系のラマンスペクトルの温度変化(550-1250cm ⁻¹)	42
図 3.1.5(c) NaOH-Na ₂ O ₂ 系のラマンスペクトルの温度変化(3350-3850cm ⁻¹)	43
図 3.1.6(a) NaOH-Na ₂ O ₂ 系と Na ₂ O ₂ 及び NaOH 単元系の ラマンスペクトルの比較(室温、50-750cm ⁻¹)	44
図 3.1.6(b) NaOH-Na ₂ O ₂ 系と Na ₂ O ₂ 及び NaOH 単元系の ラマンスペクトルの比較(673K、50-750cm ⁻¹)	45
図 3.1.6(c) NaOH-Na ₂ O ₂ 系と Na ₂ O ₂ 及び NaOH 単元系の ラマンスペクトルの比較(773K、50-750cm ⁻¹)	46
図 3.1.7(a) NaOH-Na ₂ O ₂ 系と Na ₂ O ₂ 及び NaOH 単元系の ラマンスペクトルの比較(室温、550-1250cm ⁻¹)	47
図 3.1.7(b) NaOH-Na ₂ O ₂ 系と Na ₂ O ₂ 及び NaOH 単元系の ラマンスペクトルの比較(473 及び 523K、550-1250cm ⁻¹)	48

図 3.1.7(c) NaOH-Na ₂ O ₂ 系とNa ₂ O ₂ 及びNaOH単元系の ラマンスペクトルの比較(773K、550-1250cm ⁻¹)	49
図 3.1.8 NaOH-Na ₂ CO ₃ 系のラマンスペクトルの温度変化(750-1450cm ⁻¹)	50
図 3.1.9 NaOH-KO ₂ 系のラマンスペクトルの温度変化(500-1250cm ⁻¹)	51
図 3.1.10(a) NaOH-Na ₂ O ₂ 及びNaOH-KO ₂ 系とNa ₂ O ₂ 及びKO ₂ 単元系の ラマンスペクトルの比較(室温、550-1250cm ⁻¹)	52
図 3.1.10(b) NaOH-Na ₂ O ₂ 及びNaOH-KO ₂ 系とNa ₂ O ₂ 及びKO ₂ 単元系の ラマンスペクトルの比較(673K、550-1250cm ⁻¹)	53
図 3.1.10(c) NaOH-Na ₂ O ₂ 及びNaOH-KO ₂ 系とNa ₂ O ₂ 及びKO ₂ 単元系の ラマンスペクトルの比較(773K、550-1250cm ⁻¹)	54
図 3.1.11 Na ₂ O ₂ のX線回折パターン	55
図 3.2.1(a) α-NaFeO ₂ のラマンスペクトルの温度変化(100-750cm ⁻¹)	56
図 3.2.1(b) α-NaFeO ₂ のラマンスペクトルの温度変化(850-1350cm ⁻¹)	57
図 3.2.2(a) β-NaFeO ₂ のラマンスペクトルの温度変化(50-750cm ⁻¹)	58
図 3.2.2(b) β-NaFeO ₂ のラマンスペクトルの温度変化(1050-1700cm ⁻¹)	59
図 3.2.3(a) Na ₄ FeO ₃ のラマンスペクトルの励起光強度変化(400-800cm ⁻¹)	60
図 3.2.3(b) Na ₄ FeO ₃ のラマンスペクトルの励起光強度変化(1100-1700cm ⁻¹)	61
図 3.2.4(a) Na ₄ FeO ₃ のラマンスペクトルの温度変化(400-800cm ⁻¹)	62
図 3.2.4(b) Na ₄ FeO ₃ のラマンスペクトルの温度変化(1100-1700cm ⁻¹)	63
図 3.2.5(a) Na ₄ 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(400-800cm ⁻¹)	64
図 3.2.5(b) Na ₄ 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(1100-1700cm ⁻¹)	65
図 3.2.6 Na ₄ FeO ₃ の高温ラマン測定前後でのX線回折パターンの比較	66
図 3.2.7 Na ₄ FeO ₃ の高温でのスペクトルパターンの変化	67
図 3.2.8 Na ₄ FeO ₃ の高温でのスペクトルパターンの励起波長依存性	68
図 3.2.9(a) Na ₃ FeO ₃ のラマンスペクトルの温度変化(100-750cm ⁻¹)	69
図 3.2.9(b) Na ₃ FeO ₃ のラマンスペクトルの温度変化(1100-1700cm ⁻¹)	70
図 3.2.10(a) Na ₅ FeO ₄ のラマンスペクトルの温度変化(100-800cm ⁻¹)	71
図 3.2.10(b) Na ₅ FeO ₄ のラマンスペクトルの温度変化(1000-1600cm ⁻¹)	72
図 4.2.1(a) NaFe複合酸化物のラマンスペクトルの比較(100-750cm ⁻¹)	73
図 4.2.1(b) NaFe複合酸化物のラマンスペクトルの比較(1000-1700cm ⁻¹)	74

1. はじめに

高温のナトリウムが大気中で燃焼し高温の熔融体となって鉄鋼材料に接触すると、腐食反応によって鉄鋼材料は減肉し、NaFe 複合酸化物等の腐食生成物が生じる。この現象は、「もんじゅ」2 次系ナトリウム漏えい事故(Ref.1)によって明らかとなり、「ナトリウム漏洩燃焼実験-I」(Ref.2)及び「ナトリウム漏えい燃焼実験-II」(Ref.3,4)において確認された。これらの事例に際して、その堆積した生成物と鉄鋼材料界面を分析した結果に基づいて、各々熔融体中で反応に寄与している化学種とその反応機構が推察され、「もんじゅ」2 次系ナトリウム漏えい事故や「ナトリウム漏洩燃焼実験-I」は「NaFe 複合酸化型腐食」、「ナトリウム漏えい燃焼実験-II」は「熔融塩型腐食」と結論された(Ref.5)。しかしながら、Na 化合物熔融体と鉄鋼材料との反応の直接的な観測結果に基づいた機構の検討例はほとんど存在しない。これは、特に Na 化合物熔融体が化学的に活性であり腐食性が極めて高いため、反応に寄与する化学種を実験によって直接検出することが困難なためと推察される。一方、生成物の観点からは、「もんじゅ」2 次系ナトリウム漏えい事故や「ナトリウム漏洩燃焼実験-I」で検出された Na_4FeO_3 を主とするNaFe 複合酸化物や「ナトリウム漏えい燃焼実験-II」において検出された Na_5FeO_4 や NaFeO_2 等が、それぞれ腐食反応時の高温での相と組成を保持したものであるという確証はなされていない。

高温かつ高腐食性の熔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(Laser Raman Spectroscopy, LRS)やX線回折法(X-ray Diffraction, XRD)が有望である。これらは共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、特にラマン分光法は、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ためにより有効であると期待される。これまでにも、シリカガラスの 1000°C 以上での分析例(Ref.6)や腐食性の強い熔融 NaOH への適用例(Ref.7)などが報告されている。また、腐食生成物であるNaFe 複合酸化物の同定法としても期待される。特に、局所的なレーザー照射スポットからの情報を *in-situ* で観測できる潜在的可能性を有している点がX線回折法と比較して特徴的である。しかしながら、ラマン分光法の高温領域への展開は比較的新しく適用例はまだ多くない。ラマンスペクトルのデータベースとしても、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)では室温で数例の報告がある(Refs.8-13)程度

で、高温での測定例は NaOH と Na_2CO_3 以外は見当たらない(Ref. 7)。また NaOH を溶媒とする高温溶融体中でのこれら化合物の挙動について調べた例も見当たらない。NaFe 複合酸化物については、これまでの研究(Ref. 5)によって酸素ポテンシャルが極めて低い場合には Na_4FeO_8 が、それ以上の酸素ポテンシャルの場合には Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 、 NaFeO_2 が生成すると考えられているが、これらは最近ようやく高純度の合成法が確立されたばかりで、物理的及び化学的な基礎物性データすら十分に整備されていない。XRD のデータ(JCPDS カードデータ)の他、最近取得された融点等の熱力学データ(Refs. 14, 15)があるのみで結晶構造やその温度変化に関するデータはほとんど存在せず、ラマンスペクトルの報告も見当たらない。逆に言えば、ラマンスペクトルの結果から化合物相の結晶構造に関する知見が得られる可能性が期待される。

レーザーラマン分光法を 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 化合物溶融体中に適用して腐食機構の解明に寄与するためには、まず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溶存する化学種を検出する技術を確立する必要がある。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. 16)から 10 年度(Ref. 17)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(α - Fe_2O_3 、 γ - Fe_2O_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料を調製しラマンスペクトルの測定を行ってきた(Refs. 16-18)。

本研究では上記の研究成果を基に、より現実的な腐食性溶融体と腐食生成物へとラマン分光法の適用を進展させて腐食機構の素過程を解明すると共に、さらに複雑な反応系へ発展させるための基礎を確立することを目的とした。より現実的な腐食性溶融体としては、「溶融塩型腐食」環境において存在するとされている、NaOH と Na_2O_2 の共存下で NaOH が溶媒となり Na_2O_2 を含んだ系が挙げられる。そこでは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)が、高温溶融体中での O_2^{2-} の存在や挙動について実験的に調べた例は見当

たらない。特にラマン分光法は O_2^{2-} のような分子構造を有するイオンの直接的検出に威力を発揮すると期待されるので、本研究では上記の仮説を検証する目的で $NaOH \cdot Na_2O_2$ 系に適用した。同時に、 $NaOH \cdot KO_2$ 系への適用を試みて超酸化物イオン(以下「 O_2^- 」と記す)のスペクトルを明らかにして、 $NaOH \cdot Na_2O_2$ 系に不純物ピークとして存在が示唆された O_2^- の挙動も調べた。一方、 $NaFe$ 複合酸化物においては、最近ようやく Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 などの高純度での再現性のよい合成法が確立されたところである(Ref.19)。そこで本研究ではこれらのラマンスペクトルを測定してそれぞれの特徴を調べて相互の識別性を明らかにすることにより、腐食生成物に対する同定法としての可能性を議論した。

本研究では、上記の測定と平行して、蛍光や高温での輻射光の低減や共鳴ラマン光の測定を念頭に紫外線レーザーによる分光システムの導入を推進し平成12年度に完了した。本研究において可視光レーザーによる分光システムを高温の $NaFe$ 複合酸化物に適用する際には、明らかに通常のラマンスペクトルとは異なるノイズ様のパターンが観測され、その起源の解明と回避のために種々の試みが講じられたが、紫外線レーザー分光システムの代替的適用はその回避に一定の効果をもたらすことがわかった。本報告書では、紫外線レーザー分光システムの概要と上記のノイズ様パターンについて検討した結果についても報告する。

2. 研究開発の方法

2.1 試料調製方法

ラマンスペクトル測定に用いた試薬は表 1-1、2 及び表 2 にまとめた。表 1-1 に示した市販の試薬をそのまま用いて、あるいは表 2 に示す方法に基づいて調製された。これらの試薬は空気中への水分など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)中で取扱われた。 Na_2O_2 試薬の化学組成を表 1-2 に示す。メーカーの表示には記載がないが、 Na_2O_2 試薬中には不純物として NaO_2 等の超酸化物が含まれていると考えられる。また、 NaOH は一般に不純物として H_2O を含んでいるので、他の試薬との混合前に予め GB 内で開放系の電気炉中に 773K 以上に 2 時間保持して脱水を図った。

NaOH と Na_2O_2 、 Na_2CO_3 、あるいは KO_2 との混合試薬の調製は、表 2 に示す方法で GB 内で行った。 Na_2O_2 及び KO_2 を 600K に加熱溶融した NaOH に投入したときに発泡が観察された。GB に具備されている酸素濃度計指示値の上昇が見られたことから、 Na_2O_2 あるいは KO_2 が分解し O_2 が発生したものと考えられる。しかしながら、後述のように混合試薬からは O_2^{2-} 及び O_2^{-} が検出されているので、分解は一部であると考えられる。したがって、本研究ではこれらの測定結果の定量的な取り扱いには困難であるが、定性的な議論は十分に可能であると判断した。

一方、表 2 に示された NaFe 複合酸化物の合成方法は詳しくは別の報告書(Ref.19)に示されている。合成された複合酸化物の純度は十分に高いことが X 線回折の分析結果などから示された。合成後は GB 内にて密閉容器中に保管され、測定直前に密閉容器から取り出されて同じく密閉性の高温試料観察容器に移された。また、高温試料観察容器は予め GB 内で開放した状態で 673K に加熱して内部の断熱材などの脱水を図った。

2.2 ラマン分光実験方法

本研究では既報(Refs.16-18)に示した従来の可視光レーザーラマン分光システムに加えて、さらに高温領域へのアプローチを念頭に紫外線レーザーを用いたシステムの開発を行った。それぞれのシステムの構成を図 2.2.1 と図 2.2.2 に、また各部の仕様を表 3 に示す。紫外線レーザーを用いることによって一般に輻射光によるバックグラウンドレベルの低減が期待されるが、それ以外にも共鳴ラ

マン分光による低濃度化学種の検出などの可能性も秘めていて興味深い。本節ではそれぞれのレーザーによる実験方法について個別に記述するが、可視光レーザーによるラマン分光実験の方法は既報(Refs.16-18)と同様であるのでまずその概要を述べ、次に本研究で平行して開発を進めてきた紫外線レーザーによる分光システムについて詳しく述べる。

2. 2. 1 ラマン分光実験

高温での Na 化合物のラマン分光分析実験のために専用に作られた高温試料観察容器を用いた。内包された小型電気抵抗加熱炉にて最高 1073K まで試料を昇温することが可能である。励起光源として用いた Ar レーザーは、高温での輻射の影響を低減するため可視光領域としては比較的波長の短い 488nm(青色)の発振線を用い、出力は 20~100mW とした。測定時間は試料からの散乱強度によって適宜決定した。測定条件をまとめて表 4 に示す。個々の測定時間は、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、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 内で行い、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、入射光に対して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。

試料セルは高さ 10mm で、用いた試料の量は試料の上面が底から 3mm から 5mm までの高さとなるように調節した。試料セルは長さ 25mm の管状炉の中央に置かれており、底部と側面は断熱材で保持され、上部には散乱光を観測するための立体角によって切り取られた直径の窓を有する金属板で蓋をした。温度はセル外部の底面で検出して制御したが、上記のような構成の炉の採用により、試料と測定点での温度差はほとんどないと考えられる。

これまでの研究から Fe 酸化物では照射するレーザー光の強度によって相変化が誘起され、スペクトルも変化することが確認されている。そこで NaFe 複合酸化物についてはスペクトルのレーザー光強度依存性を 20~100mW の間で徐々に増大させながら調べた。その結果に基づいてレーザー被曝によるスペクトルの変化を伴わず測定できるレーザー光出力の閾値を定めた。

Na₄FeO₃ の XRD 分析を、試料を窒素ガス雰囲気下において測定できるホルダを用いて行った。

これにより、試料の結晶構造がラマン分光測定前後で変化していないことを確認した。

2. 2. 2 紫外線レーザーラマン分光システム

紫外線レーザーを用いたシステムの基本は可視光レーザーの場合と同様であるので、本節では上記と異なる点について述べる。

まず、一般的に紫外線レーザーを適用する場合、光学系の透過率を考慮する必要がある。すなわち可視光用の光学系にそのまま紫外線を用いると、ミラーによる反射率が著しく低かったり、レンズやプリズムによる吸収が著しく大きかったりして使用に耐えないことが起こりうる。本研究では、まず市販品として利用できる紫外線レーザーの波長から、出力強度、コスト、設置スペースなどの観点を考えて、Ar イオンレーザーの 364nm を採用することに決めた。輻射光の強度低減の趣旨からすると波長は短いほど好ましく、その観点からは同じく Ar イオンレーザーの 275nm も候補に挙がるが、深紫外線とよばれる領域の波長のため光学系の仕様への要求が著しく厳しくなり、それらのコストやレーザー本体のコスト、多大な設置スペースなどを考慮して本研究には不相当と判断した。本研究では、従来の可視光レーザーとは別途導入した紫外線専用の Ar イオンレーザーを、レーザー光路を切り替えて選択して使用できるようにした。すなわち、試料室、分光器、検出器などは共通で使用した。このため、試料室までのレーザー光を導入する光学系には 364nm、488nm、及び 514.5nm のレーザー波長に対して十分な反射率が保持されるように設計された誘電体多層膜コートをしたミラーを新たに採用した。紫外線レーザーは直接は目に見えないため、そのままでは特に試料表面での焦点合わせが困難である。そこで、上記三波長で同焦点距離となるように設計された集光レンズ系を用いた。これによって目視(可視光線)で試料表面の焦点位置を合わせることによって自動的に 364nm でも焦点が合うため、可視レーザーの場合と同様の操作性が保持された。さらに集光レンズ系には上記三波長に対する反射低減コートをし、散乱光の効率的な集光を図った。

Ar イオンレーザーはガスレーザーであるため、自然放出線とよばれるレーザー発振波長とは異なる特定の波長の光が混在することが知られている。これらはレーザー発振線の強度に比べて非常に弱いですが、ラマンスペクトル強度よりしばしば強いことがある。364nm のレーザーに対する自然放出線のスペクトルを図 2.2.3 に示す(488nm と 514.5nm のレーザー発振線に対する自然放出線は *Ref.*

17 に示されている)。光源から自然放出線を除去するために、レーザー発振線のみが透過するバンドパスフィルターが使用されることが多い。バンドパスフィルターとしては干渉膜をコートしたガラス板あるいはプリズムや回折格子を用いた分光システムが用いられるが、紫外線に対してはあまり透過率の良い干渉膜コートは知られていない。本研究では、488nm と 514.5nm 発振には干渉膜コートを施したガラス板を用い、364nm 発振にはプリズムとレンズとスリットで構成される分光システム(図中では自然放出線除去装置)を採用した。一般にバンドパスフィルターの帯域が狭いほど透過率は低い。図 2.2.4 に 364nm 発振に対する自然放出線除去装置の性能を評価した結果を示す。いずれも室温で Na_2CO_3 に 364nm のレーザーを照射して得られたスペクトルで、 1080cm^{-1} のピークは CO_3^{2-} イオンの全対称伸縮モードによるラマン線である。除去装置の有無以外の条件は同じであり、除去装置の導入によって自然放出線の強度は大きく低下するが、一方でラマン線の強度低下はほとんど問題になっていないことがわかる。

分光器はミラー、回折格子、スリットなどで構成されるが、このうち回折格子の反射率は波長依存性及びその偏光依存性が大きいいため紫外線を用いるにあたっては検討の余地がある。本装置に具備されている回折格子は、1mm 当たり 1800 本の溝を有するもので、図 2.2.5 にその典型的な反射効率の波長依存性と偏光依存性を示す。図中記号 E の下付添字は、分光器への入射光の偏光方向が回折格子の溝に対して垂直あるいは平行であることを示す。実線は無偏光の場合を示している。本装置の光学系では、通常上方からのレーザー照射による後方散乱の場合、平行偏光の成分が強いラマン散乱光が分光器へ入射する幾何学的配置をとっている。この図からわかるように、488nm や 514.5nm 励起の場合は、垂直偏光の反射効率がやや大きい、364nm 励起の場合は圧倒的に平行偏光の反射効率が大きい。結論として、集光した光の偏光面に対して操作を加えずに、また回折格子は現状のままで紫外線レーザーに利用するのが妥当であるといえる。また、CCD 検出器は、図 2.2.6(a)に示すように通常紫外線にはほとんど感度が無く、このため紫外線を受光すると可視光を発光する物質を受光面に塗布することによって実質的な感度を有するようさせる方法が一般的である。これによる典型的な感度の波長依存性を図 2.2.6(b)に示す。逆に 488nm や 514.5nm 励起の領域での感度は多少落ちることがわかる。本研究にあたってはこのような紫外線受光用のコーティングを CCD 検出器に施した。

以上の仕様の変更を経た可視光と紫外線レーザーのラマン分光システムの測定効率を比較する目的で Na_2CO_3 を測定した結果を図 2.2.7 に示す。レーザー出力強度の差を考慮すると、システムとしては可視光レーザーの方が数十倍効率が高いことがわかる。逆に、紫外線レーザーシステムの効率改善については原理的にも未だ検討の余地があると思われ、今後の課題である。本研究では、 NaFe 複合酸化物に紫外線レーザーラマン分光実験を行うことができた。今後さらに Na_2O_2 系などへの展開が望まれる。

紫外線レーザーを用いた超高温領域での測定に供する試料観察容器を新たに開発した。それを図 2.2.8 に示す。概要は従来の試料容器と同じであるが、加熱炉の発熱体とセンサーに白金系の素材を使用し 1473K までの昇温が可能となっている。また加工精度を上げて気密性を高めている。

3. 研究開発の結果

3.1 熔融 NaOH-Na₂O₂ 系のラマンスペクトル

3.1.1 単成分系 (Na₂O₂, NaOH, Na₂CO₃, KO₂)

Na₂O₂, NaOH, Na₂CO₃, KO₂ 単元系のラマンスペクトルの測定結果は既報済である(Ref.17)が、比較のためそれぞれの特徴的な波数領域について再掲する。

図 3.1.1 に Na₂O₂ 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} 、縦軸は任意の単位であり、以下同様である。室温(以下 R.T.と表示)から 673K において見られる 300cm^{-1} 以下の複数のピークは格子振動によるピーク、また $700\sim 800\text{cm}^{-1}$ の二つのピーク($773\sim 873\text{K}$ では一つに見える)は 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 O_2^{2-} の伸縮振動モードに帰属されている(Ref.8)。本結果から、 O_2^{2-} は 873K まで O_2^{2-} の状態で存在し得ることがわかる。 1140cm^{-1} 付近に観測されるピークは O_2^- に帰属される(Refs.8-10,20)。 O_2^- 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.8)、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 まで明瞭に観測された。この温度までの測定例はいくつか報告されている(Refs.21-23)。さらに、873K においてもピークが確認できるので、この温度までは O_2^- がある程度安定に存在すると考えられる。 3600cm^{-1} 付近のピークは次に述べる NaOH に帰せられ、不純物と考えられる。

図 3.1.2 には、NaOH 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 $3600\sim 3630\text{cm}^{-1}$ 付近に現れるが、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かつ半値幅が拡幅化すると考えられている(Ref.7)。なお、 1050cm^{-1} 付近に次に述べる炭酸イオン(以下「CO₃²⁻」と記す)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。

図 3.1.3 には、Na₂CO₃ のラマンスペクトルの温度変化を示す。CO₃²⁻ によるピークが $1050\sim 1080\text{cm}^{-1}$ 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(Ref.21)。

図 3.1.4 に KO_2 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は、次に述べるように試料の黒変による光の吸収によるものと考えられる。

Na_2O_2 は室温で淡黄色、 KO_2 は室温でやや薄い黄色であるが、共に 673K 付近から茶色に変色し始め 723K では黒色に近くなった。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。これらの現象は、 Na_2O_2 の光吸収スペクトルの測定において、温度上昇と共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とも整合している (Ref.24)。この原因を解明する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、今後の課題である。

3. 1. 2 NaOH- Na_2O_2 系

図 3.1.5 には NaOH- Na_2O_2 混合系のラマンスペクトルの温度変化を示す。 400cm^{-1} 以下に観測される低波数領域の複数のピーク (図 3.1.5(a) 参照) は、NaOH 単成分系の格子振動によるピークとほぼ同じ温度変化 (図 3.1.2(a) 参照) を示し、 Na_2O_2 単成分系の 300cm^{-1} 以下の格子振動によるピーク (図 3.1.1(a) 参照) とは全く異なっている。また O_2^- の複数のピーク (図 3.1.5(b) 参照) は、室温における Na_2O_2 単成分系の場合 (図 3.1.1(b) 参照) と異なり、 730cm^{-1} 付近にピークは現れず 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ほとんど確認できなくなった。NaOH- Na_2O_2 系の OH^- のピーク (図 3.1.5(c) 参照) の温度変化は、単成分系の NaOH の場合 (図 3.1.2(c) 参照) と同様であった。

図 3.1.6 に Na_2O_2 と NaOH のそれぞれ単成分系と NaOH- Na_2O_2 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。NaOH- Na_2O_2 系における 400cm^{-1} 以下の低波数領域のピークの温度変化 (図 3.1.6 参照) は、NaOH 単成分系とほとんど同じであることがわかる。これは、

NaOHの量がNa₂O₂に対して約3倍の混合比であることとO₂²⁻が部分的に分解していることによるものと考えられる。573K以上では、混合系の場合も、NaOH単成分系と同様に低波数領域のピークは消失した。O₂²⁻、O₂⁻、CO₃²⁻のピークの温度変化(図3.1.7参照)の比較では、O₂²⁻のピーク(700~800cm⁻¹付近)がR.T.及び473Kにおいて上述のように混合系とNa₂O₂単成分系とで異なっている。この現象は、混合系のR.T.ではO₂²⁻のほぼ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、Na₂O₂単独の場合(図3.1.1参照)のように、他の環境に位置するO₂²⁻の一つの伸縮振動モードが現れたものと考えられる。O₂⁻のピーク(1140cm⁻¹付近)は、混合系ではR.T.~473Kまで2本に分離したが573~773Kでは1本となり、773KまでO₂⁻の状態が存在することがわかった。CO₃²⁻のピーク(1050cm⁻¹付近)は773Kまで確認できた。

以上のように、混合系で観測されたピークは、O₂²⁻、O₂⁻、CO₃²⁻のピークについて概ねNa₂O₂及びNaOH単成分系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。今後の課題として、O₂²⁻の高温での挙動を解明するために、さらに紫外線レーザーの適用などを進めていくことが挙げられる。

3.1.3 NaOH-Na₂CO₃及びNaOH-KO₂系

図3.1.8にNaOH-Na₂CO₃混合系のラマンスペクトルの温度変化を示す。CO₃²⁻のピーク(1050cm⁻¹付近)は、NaOH-Na₂O₂系の場合(図3.1.5(b))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、後述するO₂⁻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。大気中でNaを燃焼すれば炭酸塩の生成は必然的と考えられるのでその識別性には意味がある。

図3.1.9にNaOH-KO₂混合系のラマンスペクトルの温度変化を示す。室温ではO₂²⁻のピーク(700~800cm⁻¹)が観測されたが473K以上ではほとんど確認できなくなった。このピークはKO₂単成分系の場合には観測されなかったため、NaOH-KO₂混合試料の調製の際にKO₂のO₂⁻が一部分分解してO₂²⁻が生成したものと考えられる。O₂⁻のピークはR.T.では二つのピークとして現れた。これはNaOH-Na₂O₂混合系で観測された現象と類似している(図3.1.5(b)参照)。O₂⁻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、今後さらに詳細な検討が必要であろう。

図 3.1.10 に Na_2O_2 及び KO_2 の単成分系とこれらと NaOH とをそれぞれ混合した系のラマンスペクトルの温度変化を比較して示す。 $\text{NaOH}\text{-Na}_2\text{O}_2$ 混合系において R.T.では(図 3.1.10(a)参照) NaOH 中で O_2^- の伸縮振動モードによるピークは 780cm^{-1} のピークのみが現れた。また NaOH 混合系における O_2^- のピークは Na_2O_2 の場合と KO_2 の場合とでピーク的位置が異なる二つに分離したピークとなった。これらの原因は固相環境の差異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。さらなる議論には再現性等を含めた詳細な検討が必要であろう。673Kの熔融 $\text{NaOH}\text{-Na}_2\text{O}_2$ 混合系の場合(図 3.1.10(b)参照)には、 O_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 単成分系の場合に明瞭にピークが現れることから推測して、 O_2^- が存在している可能性は否定できない。一方熔融 $\text{NaOH}\text{-KO}_2$ 混合系及び KO_2 単成分系ともに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。熔融 $\text{NaOH}\text{-Na}_2\text{O}_2$ 混合系において773Kの場合(図 3.1.10(c))には O_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。熔融 $\text{NaOH}\text{-KO}_2$ 混合系においてもやはり強く着色するものの、823Kまでは、 O_2^- のピークは明瞭に観測できた(図 3.1.9 参照)。

3. 2 NaFe 複合酸化物のラマンスペクトル

3. 2. 1 NaFeO₂

図 3.2.1 と図 3.2.2 にそれぞれ $\alpha\text{-NaFeO}_2$ と $\beta\text{-NaFeO}_2$ のラマンスペクトルの温度変化を示す。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ は1033Kで不可逆的に $\beta\text{-NaFeO}_2$ へ転移するとされているので、この温度領域では $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 及び $\beta\text{-NaFeO}_2$ ともに安定である。 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ では 350 、 560 及び 1140cm^{-1} に特徴的なピークが観測された。一方、 $\beta\text{-NaFeO}_2$ では 260 、 305 、 415 、 455 、 600 、 735 及び 1430cm^{-1} に特徴的なピークが観測された。すなわち α 型と β 型はラマン分光法によって容易に識別が可能であると結論できる。

3. 2. 2 Na₄FeO₃

3. 2. 2. 1 励起光強度変化と温度変化

図 3.2.3 に励起レーザーの出力を変化した場合の Na₄FeO₃ のラマンスペクトルの変化を示す。レーザー出力 20mW の場合、Na₄FeO₃ のピークは 600cm⁻¹ 付近に見られ、他には見られなかった。しかしレーザー出力を 40mW に増加すると 600cm⁻¹ のピークは小さくなり、670 及び 1370cm⁻¹ 付近にピークが現われた。このときレーザーを照射した試料表面のスポットは濃い褐色が白っぽく変化した。さらに 100mW 出力にすると 600cm⁻¹ のピークは認められなくなり、代わって 670 及び 1370cm⁻¹ 付近に明瞭なピークが認められた。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、100mW 出力のレーザーを照射したスポットを 20mW 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、Na₄FeO₃ の特徴的なラマンスペクトルは励起レーザー出力 20mW の時に得られ、そのピークは 600cm⁻¹ 付近にあることがわかった。この結果に基づいて、以降の実験は励起レーザー出力を 20mW として行った。

図 3.2.4 に室温から 573K まで昇温した場合の Na₄FeO₃ 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⁻¹ 付近のピークは、373K から 473K の間でピークは小さくなり、670 及び 1450cm⁻¹ 付近にピークが現れた。573K の場合には、670cm⁻¹ 付近のピークの他に、1450cm⁻¹ 付近のピークが 1370cm⁻¹ 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、試料冷却後にも戻ることはなかった。この現象はレーザー出力を増大させた場合に類似している。

図 3.2.5 に励起レーザー出力を変化させた場合と 573K に加熱した場合の Na₄FeO₃ のラマンスペクトルのピークのシフトを比較して示す。両者のピークのシフトはほぼ同じであることがわかった。この試料の構造変化を調べるため 573K まで加熱する前とした後の XRD 分析を行ったところ、図 3.2.6 に示すように Na₄FeO₃ の結晶構造が維持されていることが明らかになった。このことから、これらのピークのシフトはレーザー照射による摂動で Na₄FeO₃ の結晶構造が何らかの微視的な変化を起こしたためと考えられる。

3. 2. 2. 2 高温でのスペクトルパターンの変化とその検討

図 3.2.7 に Na₄FeO₃ の 488nm で励起して測定した 623K でのスペクトルと、514.5nm 及び 364nm で励起して観測したそれぞれ 623K と 673K でのスペクトルを示す。現在のところ、488nm

励起ではこのようなパターンの発生によって 623K 以上でのスペクトル測定は達成されていない。さらなる温度上昇と入射レーザー強度の増大によってこのようなパターン強度もさらに増大することもわかった。

まず、 Na_4FeO_3 の 488nm で励起して測定した 623K でのスペクトルについて、このような鋸歯状のパターンが発生する原因について試料からの発光及びそれ以外の要因の観点から検討を加えた。試料からの発光としては、このようなパターンを形成する原因は現在のところ不明である。当初はそれ以外の要因として可能性を検討した。考え得る状況として、分光器に入った光が正規の光路を通過せずに迷光となって検出器に到達した場合を想定した。ラマン散乱光以外に分光器に入る光として考えられるのは、励起しているレーザー光と試料からの蛍光、及び電気炉あるいは試料からの輻射光である。まず、レーザー光の照射を遮断することによってこのパターンが消滅することから、電気炉や試料からの輻射光の可能性は否定された。次に、レーザー光の入射強度の変化に対するパターン強度依存性を調べた。具体的には、いわゆるノッチフィルターとよばれて励起光のみを大幅に減光するフィルターを分光器入り口に設置して測定を行い、フィルターの有無で結果を比較した。用いたノッチフィルターは 488nm 用のスーパーノッチフィルタープラスとよばれるもので、その透過性能を図 2.2.9 に示す。この図は 475nm を横軸の原点として、つまり横軸は 475nm からの波長差を波数(cm^{-1})単位で示したもので、下段は白色電球からの単調に長波長側に右肩上がりに増加するはずの入射スペクトルのうちの 488nm 辺りの光が減光されて検出されている様子を示している。上段は Ar イオンレーザーの 488nm の発振線を上記フィルターを通して分光器に入射させたときのもので通常では強度が高すぎて検出器が飽和してしまうところが減光によって観測できるレベルまで弱められている様子を示している。もしこのフィルターを分光器入り口に設置しても結果が不変であるならば、レーザー光の入射による迷光である可能性は否定される。結果は不変であった。

以上によって迷光である可能性は否定されたが原因は不明なままである。そこで、励起波長を変化させることで観測可能性を調べたのが図 3.2.8 の中段と上段に示した 514.5nm 及び 364nm でのスペクトルである。今回このように紫外線レーザーを用いることによってより高温での観測可能性を拡張できたとと言える。

また、 Na_5FeO_4 でも 488nm 励起の場合に 673K 以上で同じパターンが観測された。異なる物質で

も同じパターンが観測されたことは検討に値するが、これらは今後の課題である。

3. 2. 3 Na_3FeO_3 及び Na_5FeO_4

図 3.2.9 に Na_3FeO_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 cm^{-1} 付近を中心に強いピークが観察された。このピークを細かく見ると、 630 及び 670 cm^{-1} 付近の二つのピークが重なっているように見える。これらのピークは他とは異なるものであり、 Na_3FeO_3 の特徴的なピークと考えられる。一方、 Na_4FeO_3 とは異なり $1100-1500 \text{ cm}^{-1}$ 領域では室温で 1300 cm^{-1} 及び 1400 cm^{-1} にピークが観測され、また温度によってシフトが変化した。

図 3.2.10 には Na_5FeO_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 cm^{-1} 付近に認められた。ただし、レーザー出力 100 mW の時には 640 cm^{-1} 付近のピーク強度が著しく低下した。また、 1280 cm^{-1} にもピークが観測され、温度によって 1280 cm^{-1} と 1380 cm^{-1} の間でシフトが変化した。

上記の Na_3FeO_3 と Na_5FeO_4 について、 $100-800 \text{ cm}^{-1}$ の領域においては、室温から 673 K までの範囲では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 腐食性溶存化学種の検出可能性

市販の Na_2O_2 に対して粉末 XRD 実験を行って得られた回折パターンを図 3.1.11 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。一方、 NaO_2 のピークは Na_2O のピークと重なった $2\theta =$ 約 32° のピークが同定されたものの、他のピークはほとんど検出できなかった。しかしながら市販の Na_2O_2 が 10%程度の NaO_2 を含むことは ESR の測定などによって一般的に知られており、ラマンスペクトルの測定において O_2^- のピークが観測されたことは道理的である。

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 単成分系の場合には 873K まで(図 3.1.1(b)参照)、 $\text{NaOH}\cdot\text{Na}_2\text{O}_2$ 混合系の場合には 773K まで(図 3.1.5(b)参照)確認できた。また、 $\text{NaOH}\cdot\text{KO}_2$ 混合系では、823K まで(図 3.1.9 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ラマンスペクトル測定に供しており、測定時間の 300 秒または 600 秒を加えて、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 873K まで、 NaOH 溶媒中では 823K までの温度範囲で 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 単成分系の場合には 873K まで(図 3.1.1(b)参照)、 KO_2 単独の場合には 673K まで(図 3.1.4 参照)確認できた。 $\text{NaOH}\cdot\text{Na}_2\text{O}_2$ 混合系の場合には 773K まで(図 3.1.5(b)参照)、 $\text{NaOH}\cdot\text{KO}_2$ 混合系でも 773K まで(図 3.1.9 参照)確認できて 823K 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 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^- はある程度安定に存在すると考えられる。また、 $\text{NaOH}\cdot\text{KO}_2$ 混合系の測定結果(図 3.1.9)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 となったか否かは不明である。一方、823K において O_2^{2-} ピーク強度の上昇は認められなかったので、 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 $653\text{K}(380^\circ\text{C})$ (Ref.25,26)、 KO_2 が $\text{KO} + (1/2)\text{O}_2$ に分解し O_2 を発生する温度が $753\text{K}(480^\circ\text{C})$ (Ref.25)あるいは $698\text{K}(425^\circ\text{C})$ (Ref.26)と報告されている。また Na_2O_2 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、 $\text{NaOH}\text{-}\text{KO}_2$ 混合試薬の場合に 773K まで O_2^- が存在し、 823K ではピークが消失したが、これは KO_2 が $\text{KO} + (1/2)\text{O}_2$ に分解する温度とほぼ一致する。 Na_2O_2 単成分系の場合には 873K まで O_2^- の存在が認められたが、これは Na_2O_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、 NaOH 溶媒中に O_2^- は優位な量として存在し得ず、また 473K 以上で O_2^- が分解して O_2^{2-} を生成する現象は見られていないので、 O_2^- は 823K 以上では「熔融塩型腐食」に寄与することはなく、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。

一方 O_2^{2-} については、 $773\sim 873\text{K}$ 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 NaOH 溶媒中に存在する可能性を実証できた。このことは「熔融塩型腐食」の機構を裏付ける有用な証拠として挙げることができる。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ったため未だ不明である。今後さらに O_2^{2-} 及び O_2^- の NaOH 溶媒中での安定性とより高温での存在可能性についてより詳細に調べるために、以下のような観点からの研究の展開が期待される。

- ① 高温でのラマンスペクトルの長時間の観測可能性
- ② 昇温後、降温時の O_2^{2-} 及び O_2^- のピークの観測可能性
- ③ 吸収や輻射の影響を避けるため紫外線レーザーなど用いたラマンスペクトル測定

4.2 腐食生成物の識別可能性

図 4.2.1 に一連の NaFe 複合酸化物の室温でのラマンスペクトルの比較を示す。この図から明らかのように $500\text{--}700\text{cm}^{-1}$ のピークパターンと $1100\text{--}1400\text{cm}^{-1}$ のピークパターンの組み合わせから、それぞれの酸化物が互いに識別可能であることがわかる。このことから少なくとも 573K まではラマン分光法によって腐食生成物の識別が可能であると結論できる。しかしながら、実用に供するに

はより高い温度での識別可能性を確立する必要がある、これは今後の課題である。そのためには3. 2. 2節で示したようなスペクトルパターンの変化の原因を究明し、紫外線レーザーの効率的な使用などを追求することによって適用温度の拡張を図ることが望まれる。

以下では図 4.2.1 に基づいて NaFe 複合酸化物の室温のスペクトルを詳しく比較しておく。すべての NaFe 複合酸化物のスペクトルでは、共通して $500\sim 700\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが観察された。 α -NaFeO₂ では 560cm^{-1} 付近、 β -NaFeO₂ では 600cm^{-1} と 720cm^{-1} 付近、Na₄FeO₃ の場合は 600cm^{-1} 付近、Na₃FeO₃ の場合は 630 及び 670cm^{-1} 付近の二つのピークの重なりとして、Na₅FeO₄ の場合には 640cm^{-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 $1100\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 領域においては、 α -NaFeO₂ では 1150cm^{-1} 、 β -NaFeO₂ では 1440cm^{-1} 付近、Na₄FeO₃ の場合はピークが存在せず、Na₃FeO₃ では 1300cm^{-1} 及び 1400cm^{-1} 、Na₅FeO₄ では 1280cm^{-1} 付近に観測された。以上により、 α -NaFeO₂、 β -NaFeO₂、Na₄FeO₃、Na₅FeO₄、及び Na₃FeO₃ のスペクトルのそれぞれの比較の結果、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ができることが明らかとなった。

一方、Na₄FeO₃ のレーザー照射及び加熱によってピークがシフトする現象が見出された。この原因は、レーザー照射及び加熱による摂動により Na₄FeO₃ の結晶構造が何らかの微視的変化を起こしたためと考えられるが、Na₄FeO₃ の結晶構造に関する研究例(Ref.27)は少ないため詳細は今後の課題である。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であろう。

昇温によるピークシフトは、Na₃FeO₃ や Na₅FeO₄ の $1200\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 領域でも観測されており、この原因解明も今後の課題である。

5. おわりに

「熔融塩型腐食」環境を模擬した、NaOH を溶媒とする高温 Na 化合物熔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を得た。

- (1) O_2^{2-} のピークは、 Na_2O_2 単成分系の場合には 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ある程度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 単成分系の場合には 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ある程度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「熔融塩型腐食」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。一方、NaOH 溶媒中で O_2^{2-} の存在可能性を示せたことは、「熔融塩型腐食」の場合の機構の基礎を裏付ける有用な証拠と考えられる。

一方、NaFe 複合酸化物のスペクトルの温度変化を調べるため、合成された $NaFeO_2$ 、 Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 についてラマン分光実験を実施した。その結果以下の知見を得た。

- (1) α - $NaFeO_2$ 、 β - $NaFeO_2$ 、 Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 の 573K までの特徴的なピークを得ることができ、ラマン分光分析法によって各々識別できることがわかった。
- (2) Na_4FeO_3 では、レーザー出力増加または加熱の摂動によりピークのシフトが認められた。また Na_4FeO_3 、 Na_3FeO_3 、 Na_5FeO_4 については、温度上昇に伴ってスペクトルパターンに変化が観測されたが、その原因についてはさらに今後の課題である。

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—”, 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—”, 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—”, 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: $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ and $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2$ Binary Compositions in the Temperature Range 25–1475°C”, *Chemical Geology*, Vol.96, pp. 321~332 (1992)
- 7) 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)
- 8) J. C. Evans, “The Peroxide-ion Fundamental Frequency”, *Chemical Communications*, pp. 682~683 (1969)
- 9) 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)
- 10) 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)
- 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, et al.: "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) 山脇道夫: "NaFe 複合酸化物の化学熱力学特性に関する基礎的研究", PNC TJ9602 98-001 (1998)
- 15) 山脇道夫、小野双葉、山口憲司他: "ナトリウム化合物の熱力学特性変化に関する基礎的研究", JNC TY9400 2001-005 (2001)
- 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", (動燃事業団 研究委託内容報告書)、PNC TJ9642 98-001 (1998)
- 17) 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)
- 18) 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)
- 19) 古川智弘、青砥紀身: "NaFe 複合酸化物合成方法標準化の提案", JNC TN9410 2001-025 (2001)
- 20) W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein and J. Rolfe: "Raman Spectrum of O_2^- Ion in Alkali Halide Crystals", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol.26, pp.543-545 (1968)
- 21) 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 Chimica Acta*, 5:2, pp.260-262 (1971)
- 22) 大鳥範和、柳田昌宏、谷本一美他: "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)
- 23) 大鳥範和、柳田昌宏、谷本一美他: "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)

- 24) N.Ohtori, N.Umesaki, F.Ueno and K.Aoto: "Raman Study of Na_2O_2 at High Temperature", Presented at the poster session on *The 18th EUCEM Conference on Molten Salts*, Karrebæksminde, Denmark, August, 2000
- 25) 理化学辞典 第5版、p.858、岩波書店 (1998)
- 26) Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Volume 3, *ASM International*, pp.2378-2379 (1990)
- 27) Von R. Hoppe und H. Rieck: "Zur Kenntnis von $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]$ ", *Z. anorg. allg. Chem.*, 437, p.95~104 (1977)

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
ナトリウムフェライト	β -NaFeO ₂	99%	添川理化学
酸化第一鉄	FeO	99.9%	添川理化学
酸化第二鉄(ヘマタイト)	α -Fe ₂ O ₃	99.999%	添川理化学

表 1-2 供試試薬 Na₂O₂ の化学組成

成分	含有量
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 混合試料及び合成試料の調製方法

No.	測定試薬	調製方法
1	Na ₄ FeO ₃ 合成試薬 ¹⁹⁾	FeO+2Na ₂ O=Na ₄ FeO ₃ , 600°C×100h
2	Na ₅ FeO ₄ 合成試薬 ¹⁹⁾	(5/2)Na ₂ O+(1/2)Fe ₂ O ₃ =Na ₅ FeO ₄ , 600°C×100h
3	Na ₃ FeO ₃ 合成試薬 ¹⁹⁾	(3/2)Na ₂ O+(1/2)Fe ₂ O ₃ =Na ₃ FeO ₃ , 600°C×100h
4	α -NaFeO ₂ 合成試薬 ¹⁹⁾	(1/2)Na ₂ O+(1/2)Fe ₂ O ₃ =NaFeO ₂ , 600°C×100h
5	NaOH-Na ₂ O ₂ 系 混合試薬	約 300°C に加熱溶解した NaOH に、Na ₂ O ₂ を投入し混合。
6	NaOH-Na ₂ CO ₃ 系 混合試薬	約 300°C に加熱溶解した NaOH に、Na ₂ CO ₃ 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。
7	NaOH-KO ₂ 系混合試薬	約 330°C に加熱溶解した NaOH に、KO ₂ 投入し混合。

注 1) No.1~4 に用いた Na₂O 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約 300°C ×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。

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 ₀₀) ビーム直径(1/e ² の点): 約 1.2mm φ
紫外光&可視光レーザー発振器	形式: スペクトラ・フィジックス製 BeamLok2065-5S 型 アルゴンガスレーザー 発振波長: 紫外: 365.1&365.4nm(≥0.17W)、363.8nm(≥0.17W) 可視: 488nm(1.5W)、514.5nm(2.0W) 発振モード: 横方向単一(TEM ₀₀) ビーム直径(1/e ² の点): 約 1.7mm φ
分光器	形式: JOBIN-YVON 製 RAMANOR T640000 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 紫外光による測定は紫外用コーティング施工後に実施
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&98SE)

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 (mW)	温度(K)	雰囲気	測定波数範囲 (cm^{-1})	測定時間 (s)
Na_2O_2	488	100	R.T.~873	Ar	50~3850	10~600
Na_2CO_3	488, 364	50~ 100	R.T.~1073	Ar	50~1450	30~300
NaOH	488	100	R.T.~773	Ar	50~3850	30
KO_2	488	100	R.T.~723	Ar	50~3850	60
NaOH- Na_2O_2 系 混合試薬	488	100	R.T.~873	Ar	50~3850	10~600
NaOH- Na_2CO_3 系 混合試薬	488	100	R.T.~773	Ar	750~1400	600
NaOH- KO_2 系 混合試薬	488	100	R.T.~873	Ar	50~3850	60~300
α - NaFeO_2 合成試薬	488	30	R.T.~673	Ar	100~1350	1200
β - NaFeO_2	488	100	R.T.~973	Ar	50~1700	600
Na_4FeO_3 合成試薬	364, 488, 514.5	20~ 315	R.T.~673	Ar	50~3850	300~ 1800
Na_5FeO_4 合成試薬	488	20	R.T.~673	Ar	50~3850	600~ 1200
Na_3FeO_3 合成試薬	488	30	R.T.~673	Ar	50~3850	1200

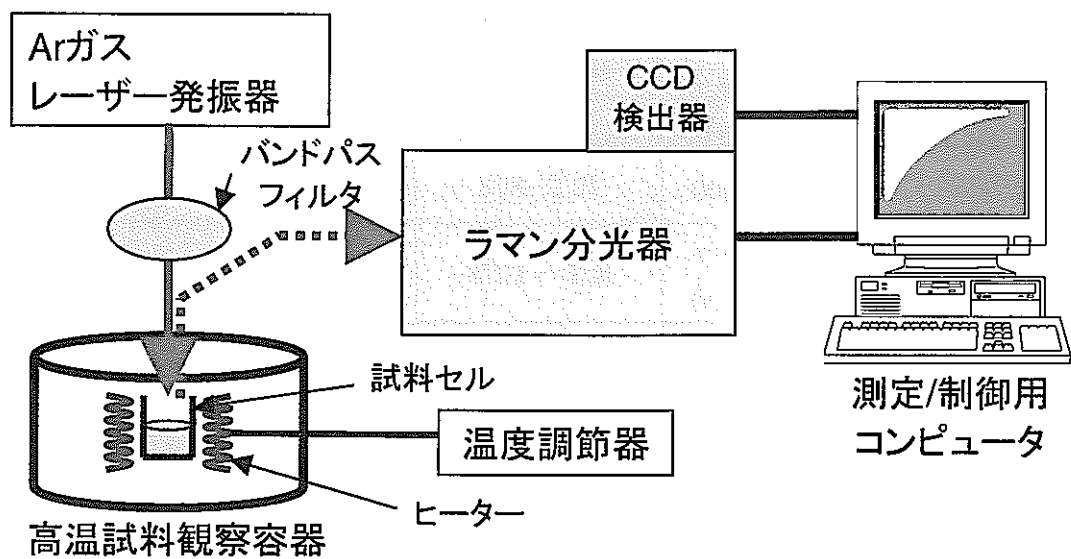


図 2.2.1 可視光レーザーラマン分光システム

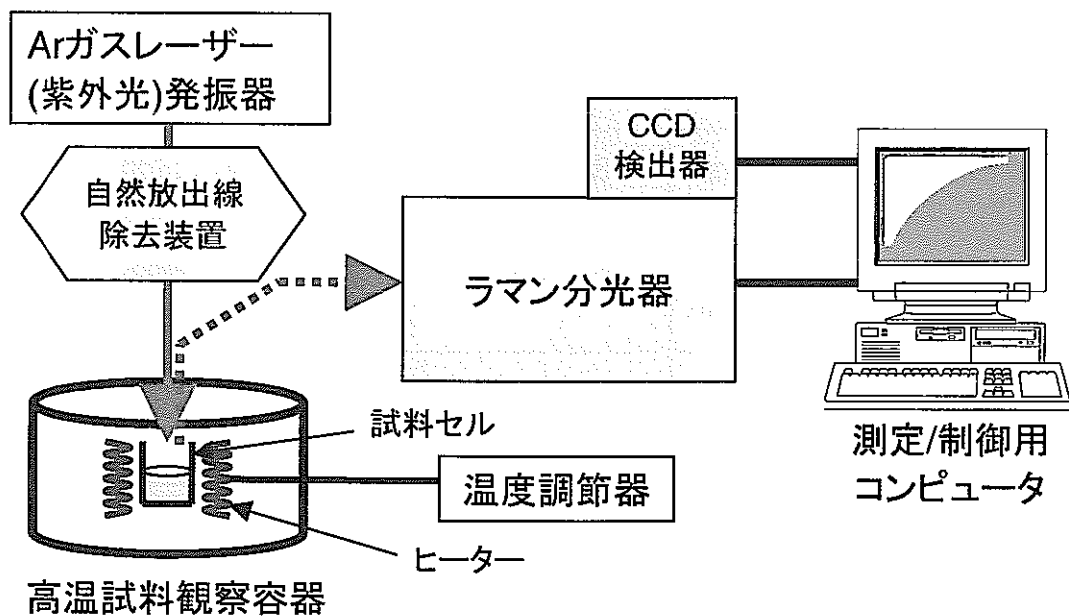


図 2.2.2 紫外線レーザーラマン分光システム

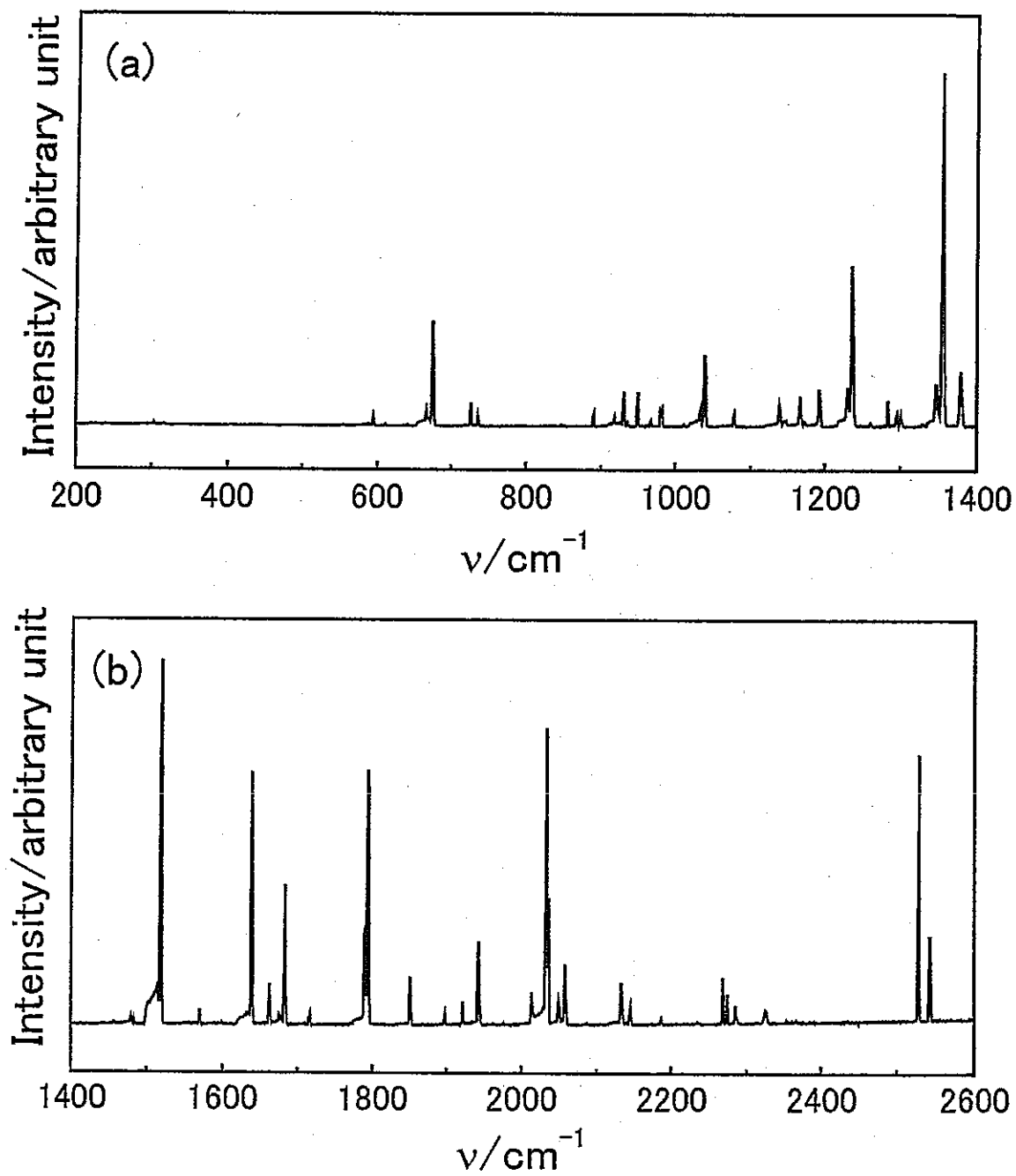


図 2.2.3 アルゴンイオンレーザーの自然放出線(364nm 基準)

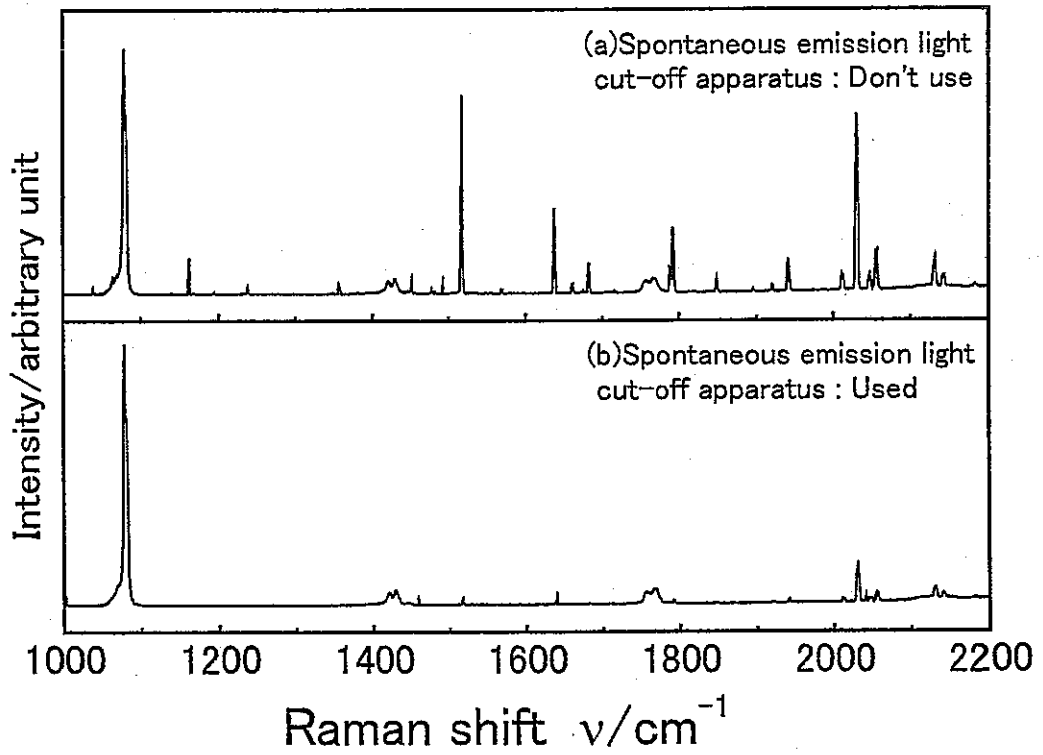
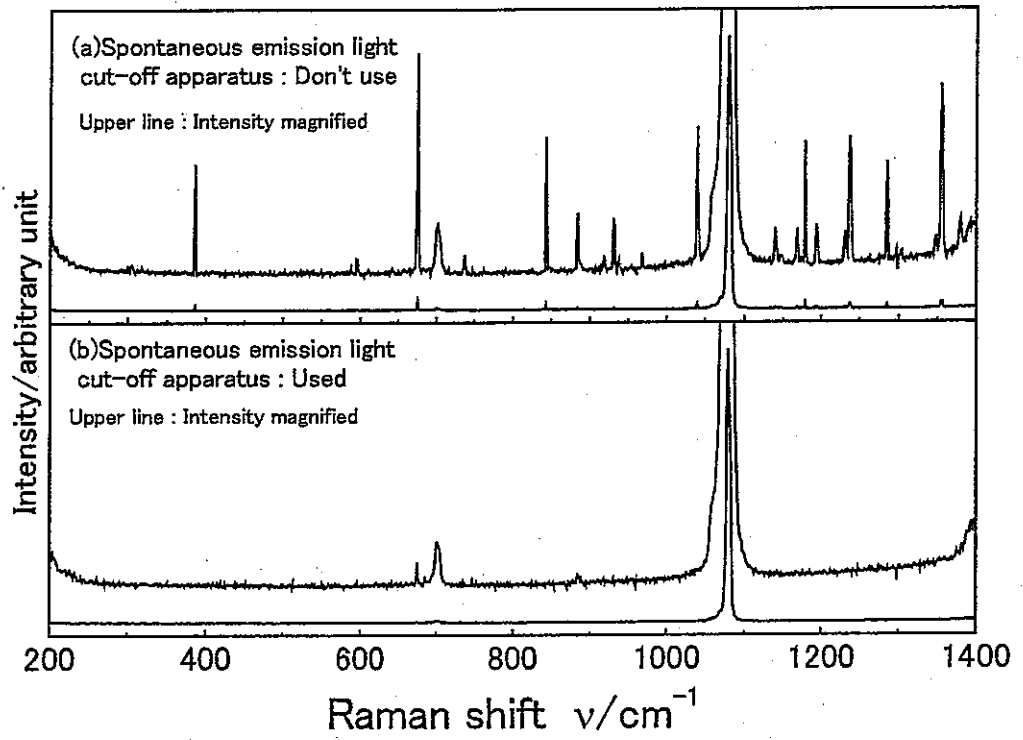


図 2.2.4 紫外線レーザーの自然放出線除去装置の性能評価

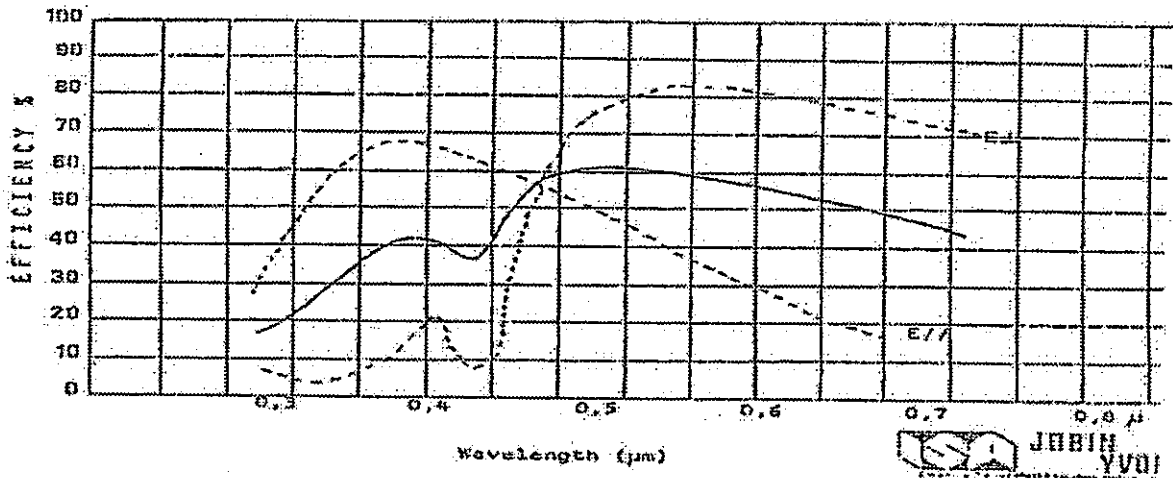
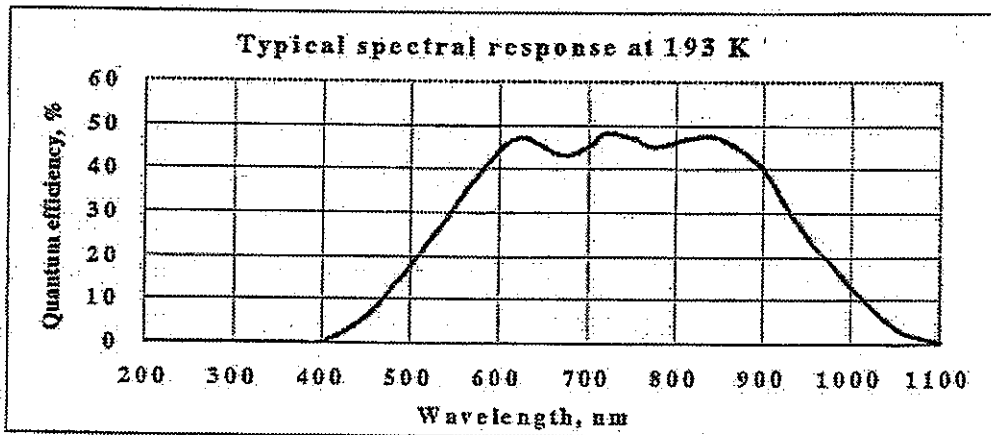
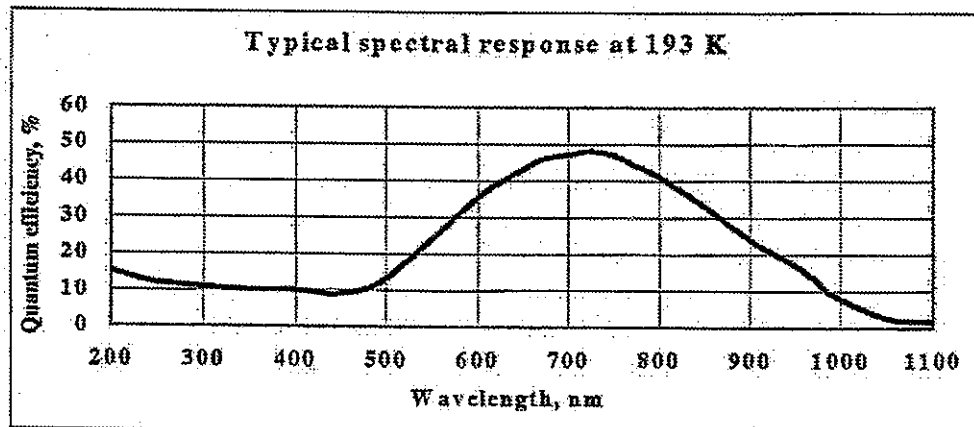


図 2.2.5 回折格子の分光反射効率の波長依存性と偏光特性 (JOBIN-YVON のデータ)



(a) 紫外光検出用コーティング施工前の CCD 検出器感度特性



(b) 紫外光検出用コーティング後の CCD 検出器感度特性

図 2.2.6 CCD 検出器の感度の波長依存性 (JOBIN-YVON のデータ)

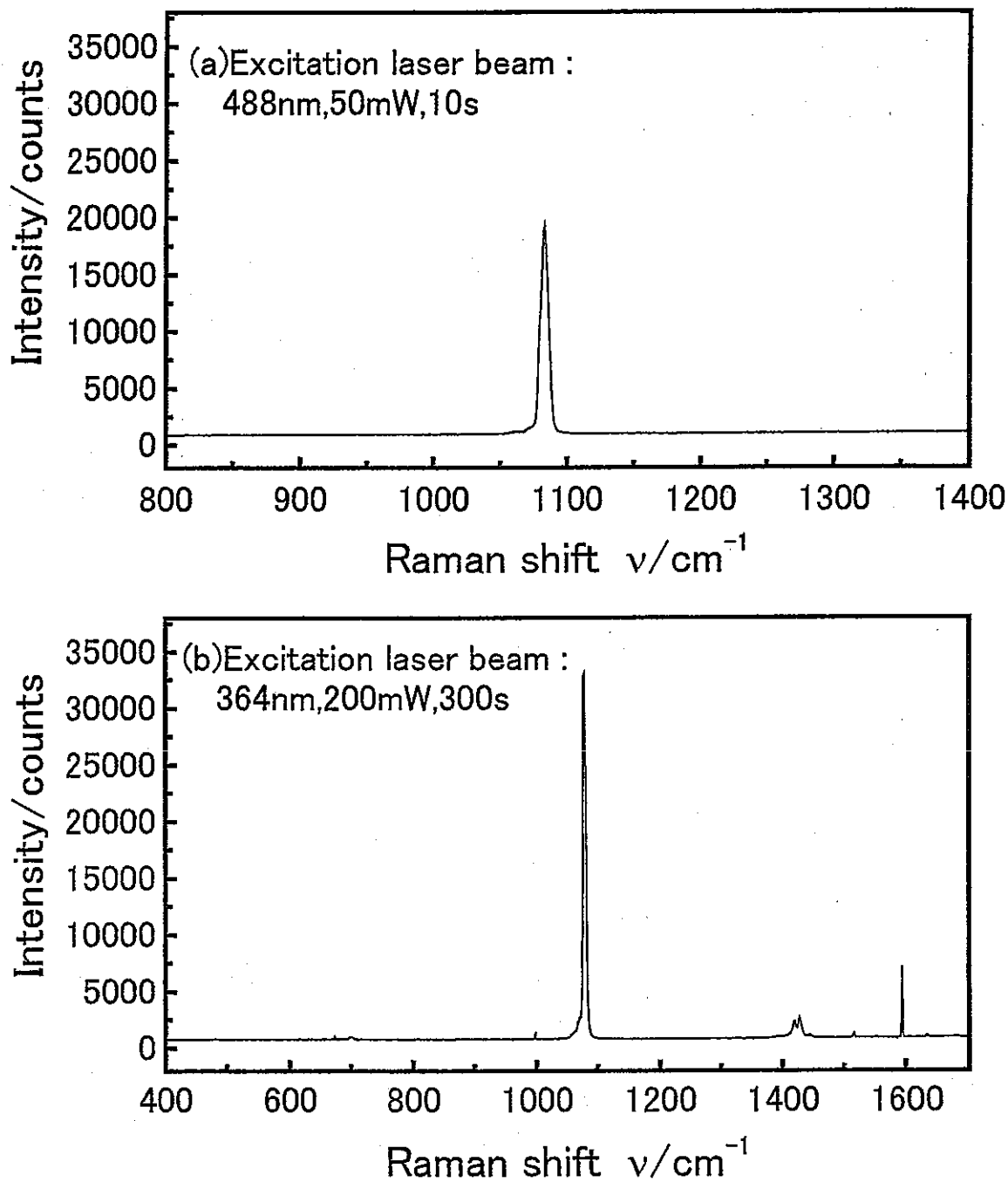


図 2.2.7 可視光及び紫外線分光システムにおける Na_2CO_3 の測定強度の比較

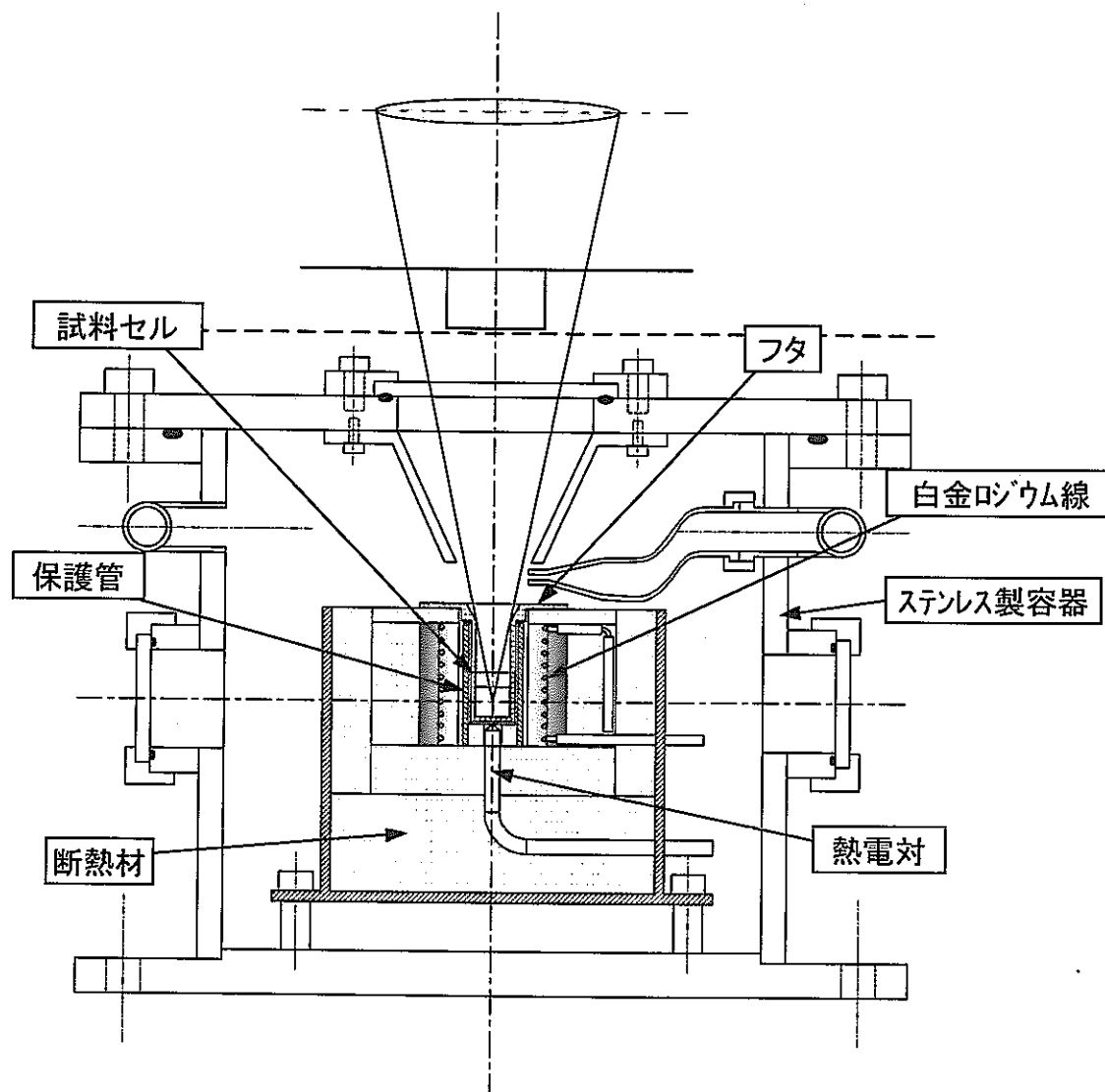


図 2.2.8 超高温試料観察容器

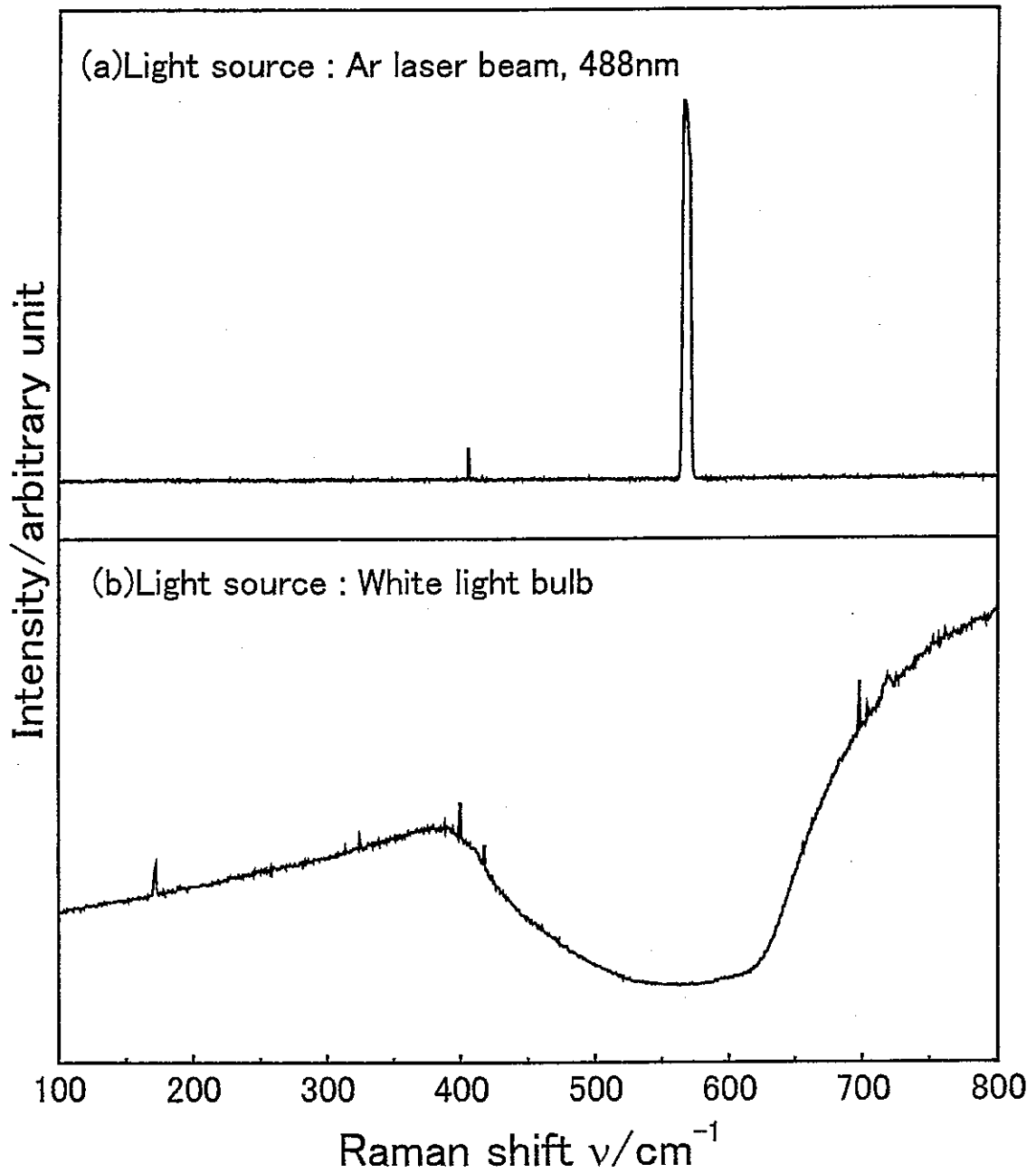


図 2.2.9 488nm 用ノッチフィルターの透過性能

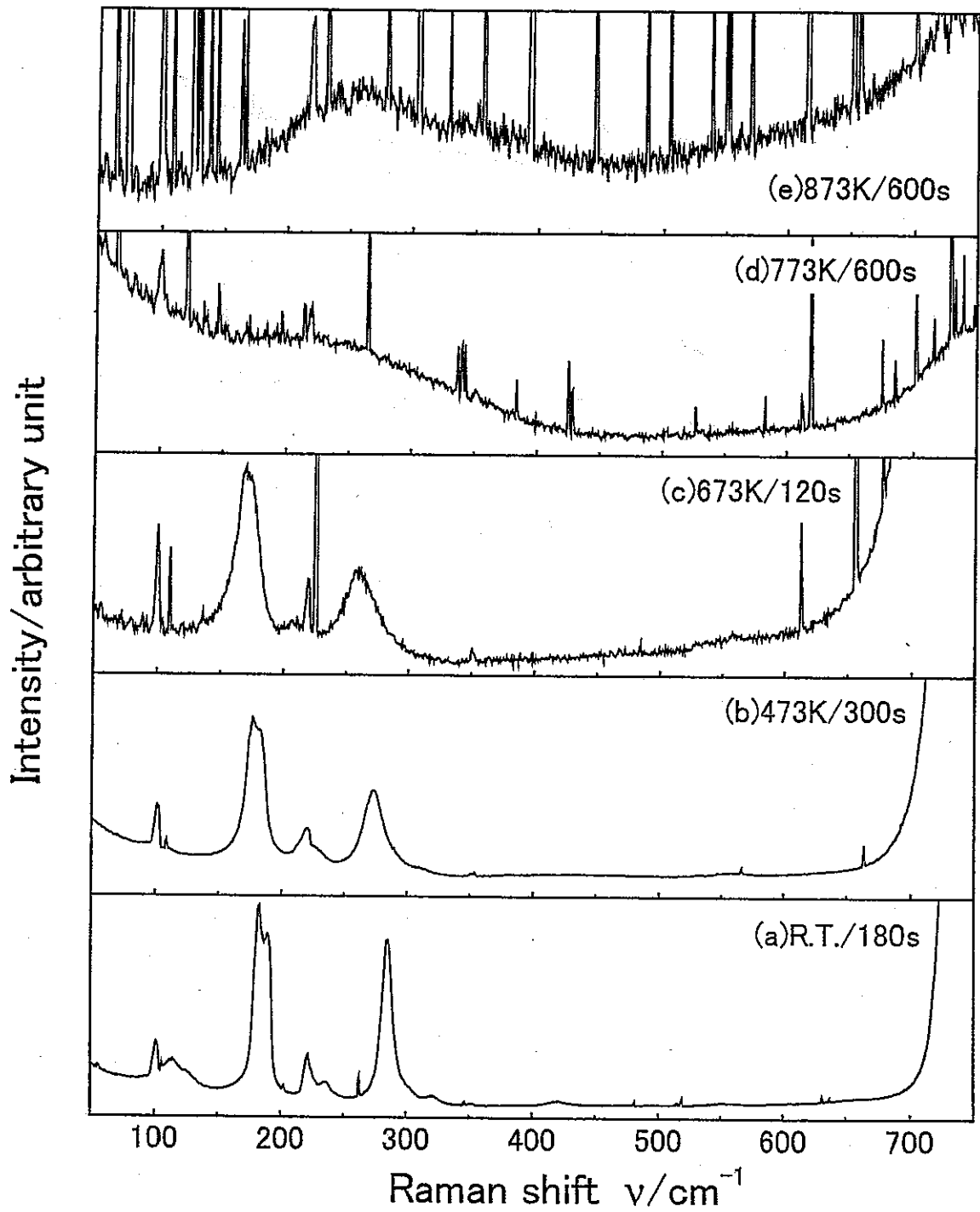


図 3.1.1(a) Na_2O_2 のラマンスペクトルの温度変化($50-750\text{cm}^{-1}$)

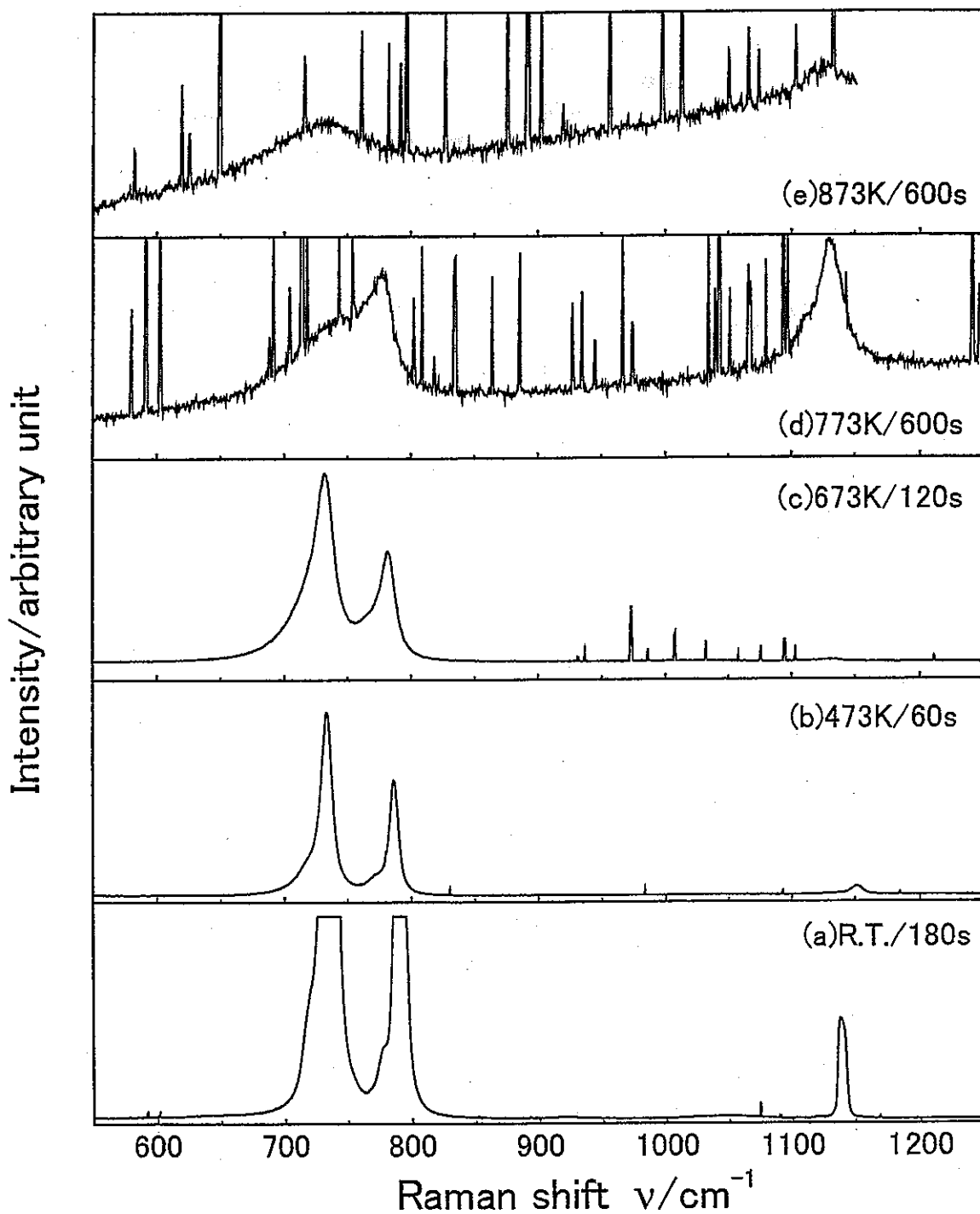


図 3.1.1(b) Na_2O_2 のラマンスペクトルの温度変化($550-1250\text{cm}^{-1}$)

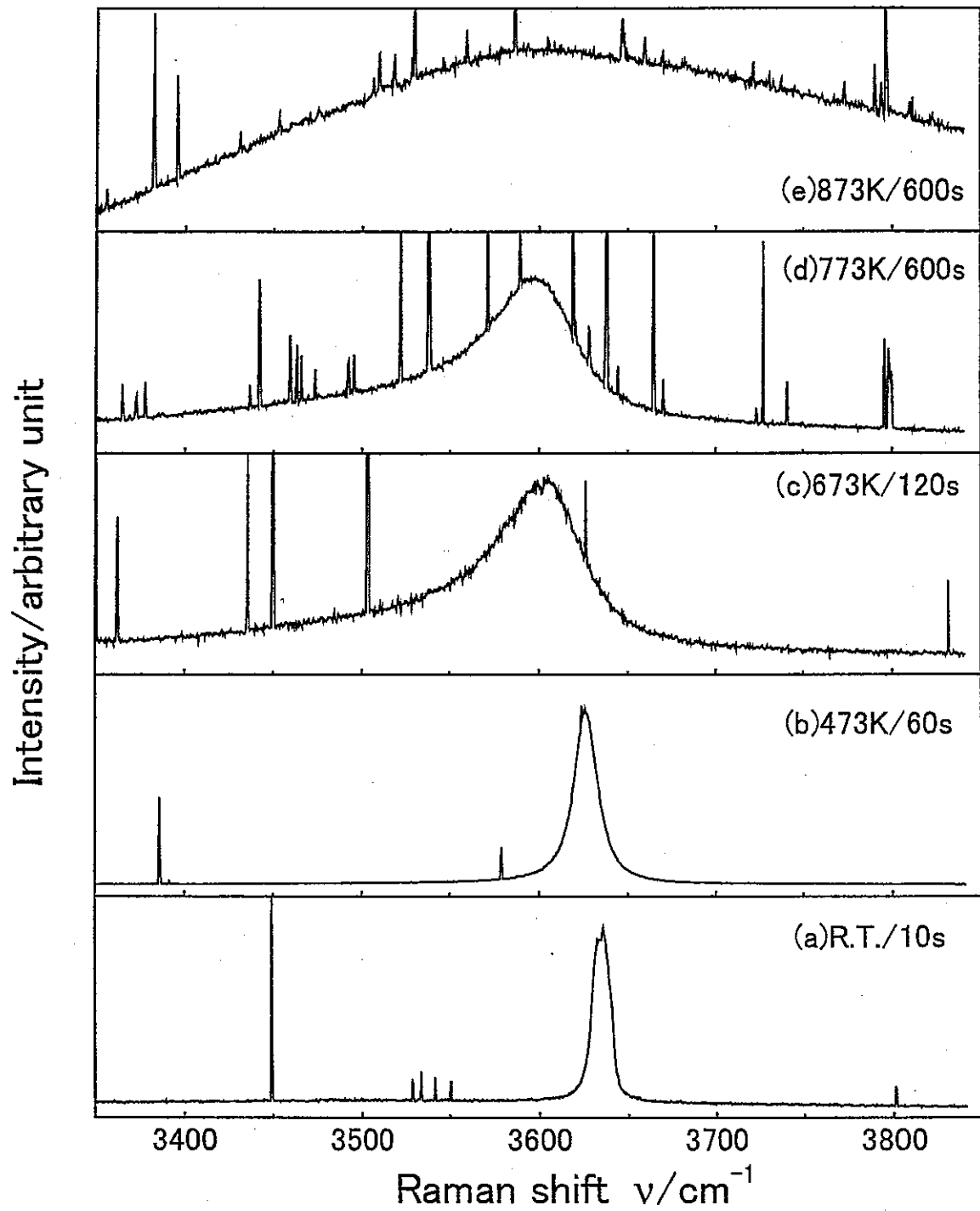


図 3.1.1(c) Na_2O_2 のラマンスペクトルの温度変化($3350\text{--}3850\text{cm}^{-1}$)

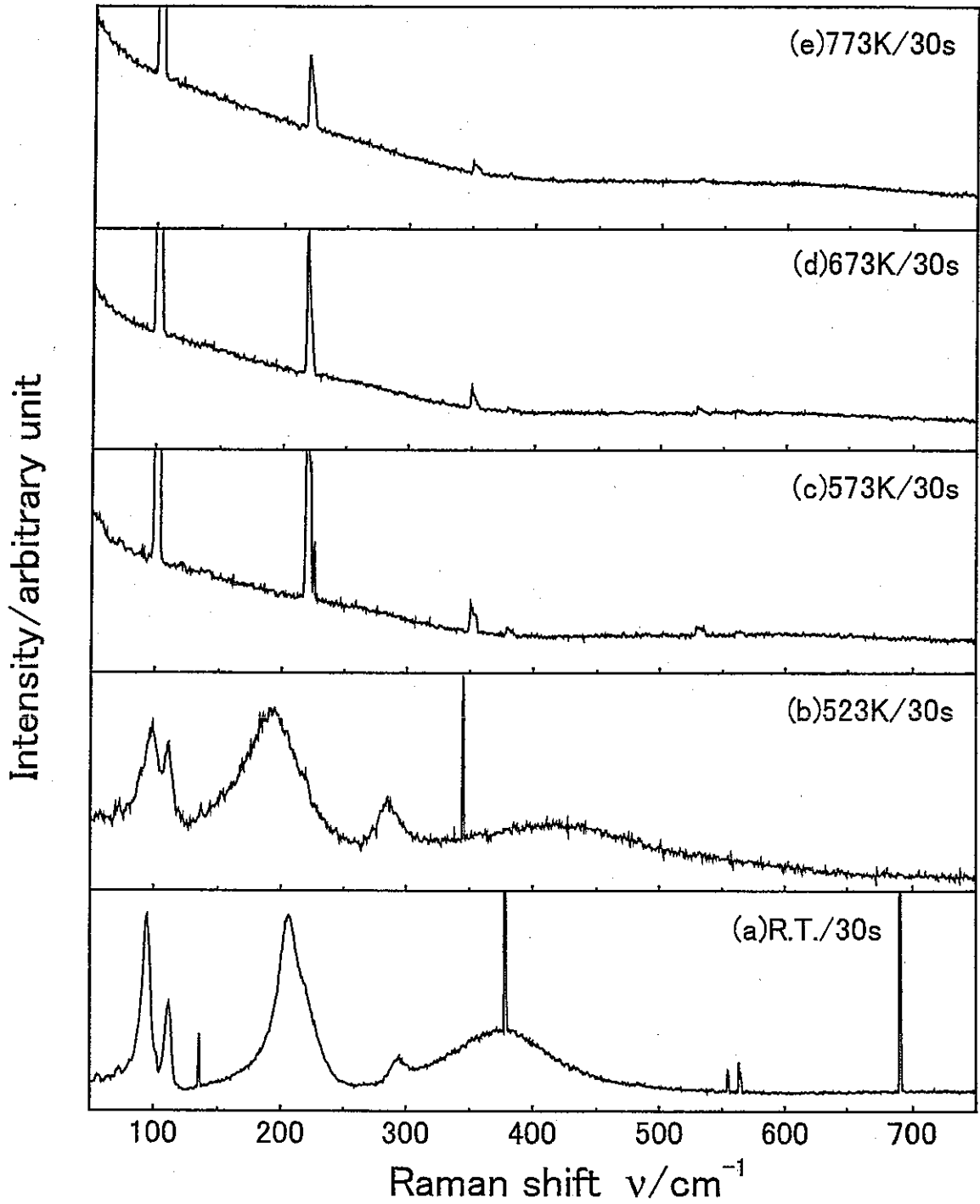


図 3.1.2(a) NaOH のラマンスペクトルの温度変化(50–750 cm^{-1})

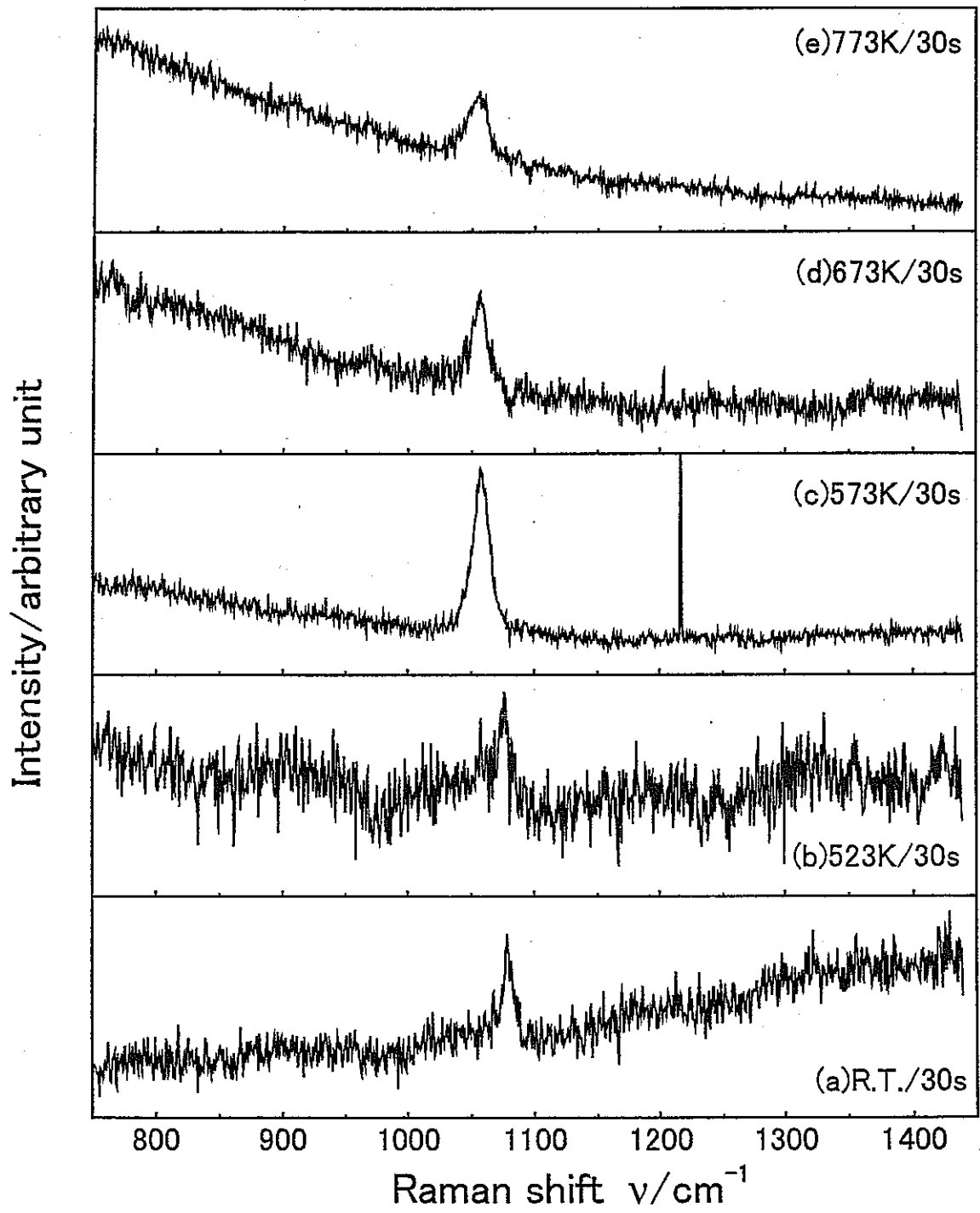


図 3.1.2(b) NaOH のラマンスペクトルの温度変化($750-1450\text{cm}^{-1}$)

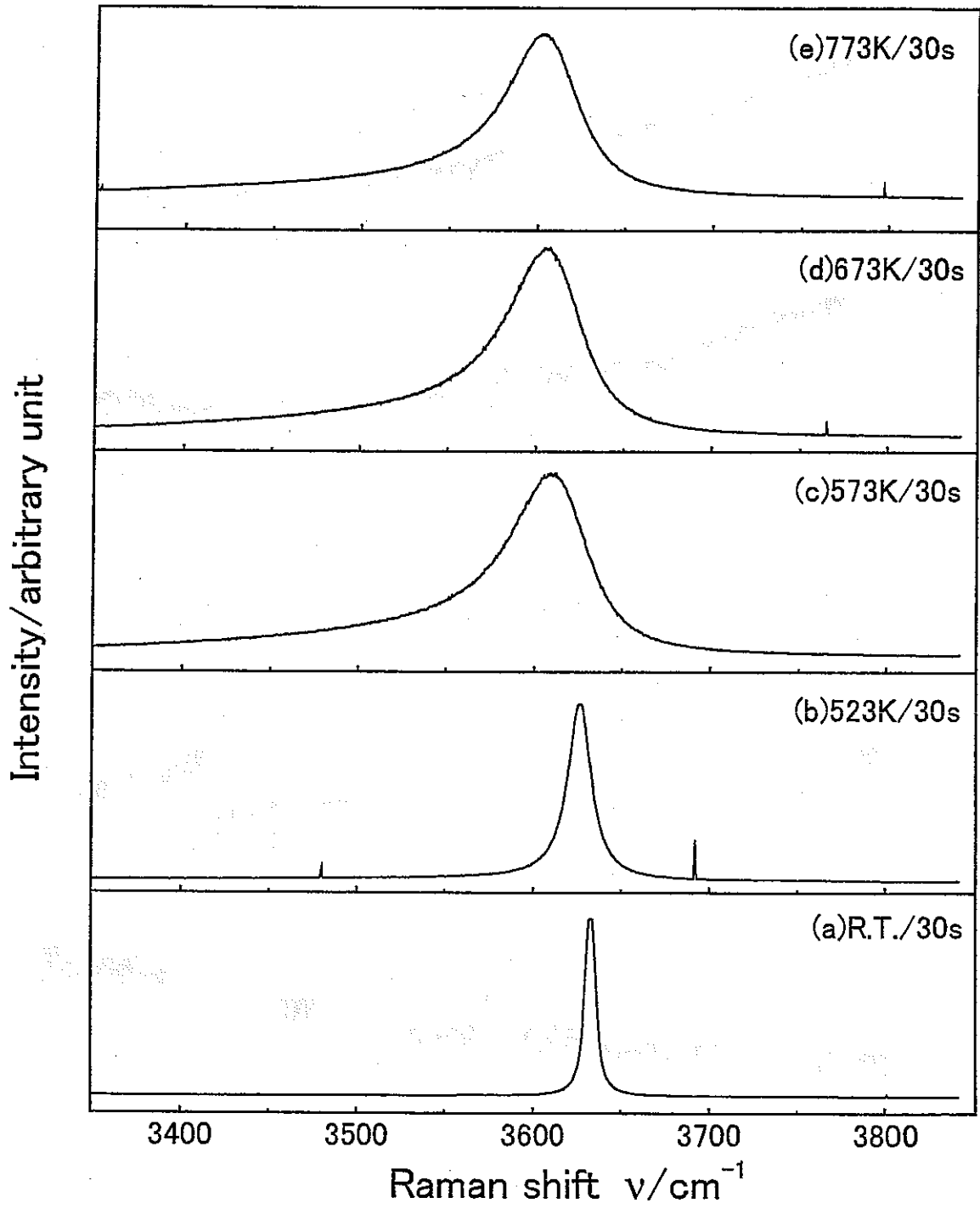


図 3.1.2(c) NaOH のラマンスペクトルの温度変化(3350-3850 cm^{-1})

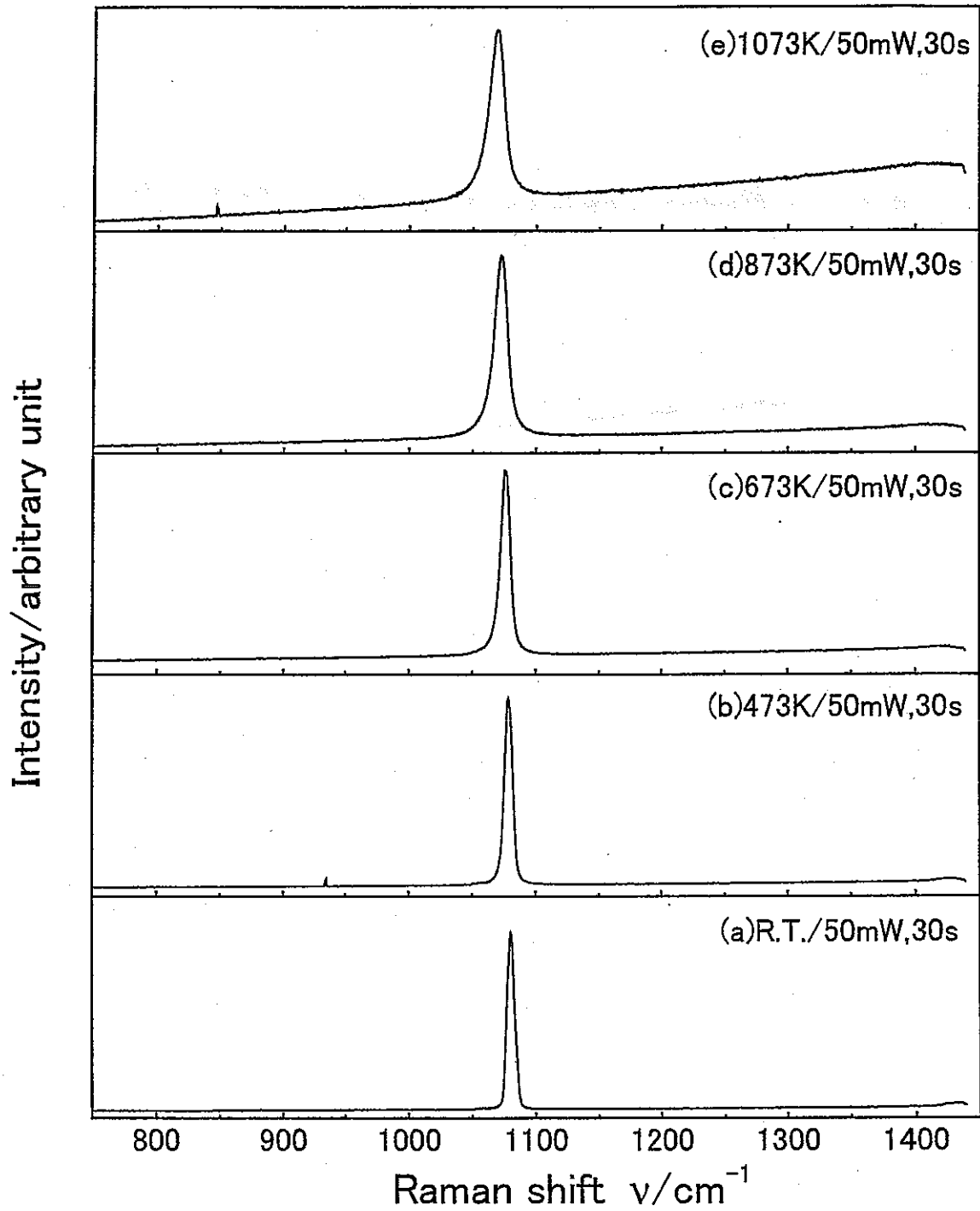


図 3.1.3 Na_2CO_3 のラマンスペクトルの温度変化 ($750-1450\text{cm}^{-1}$)

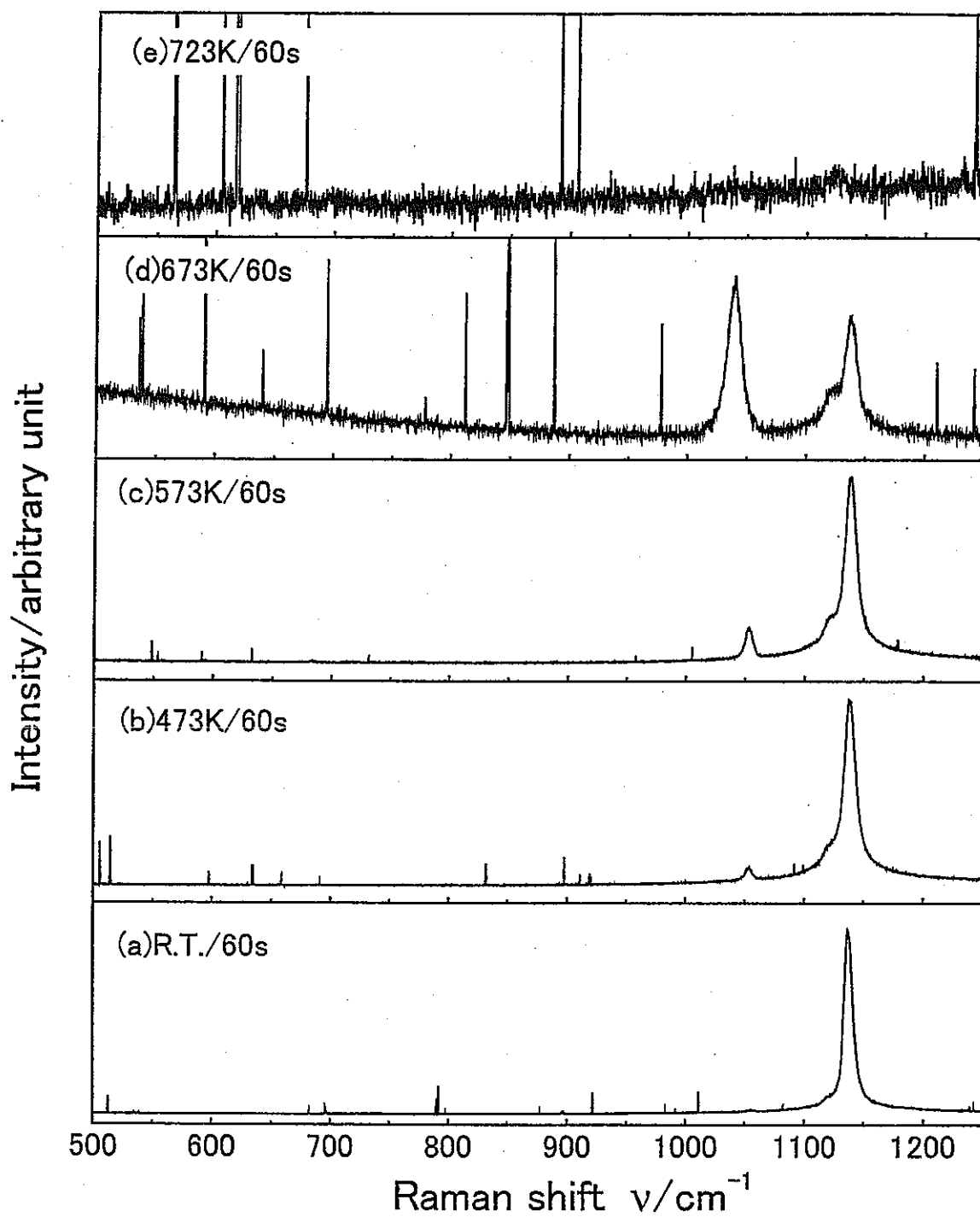


図 3.1.4 KO_2 のラマンスペクトルの温度変化($500-1250\text{cm}^{-1}$)

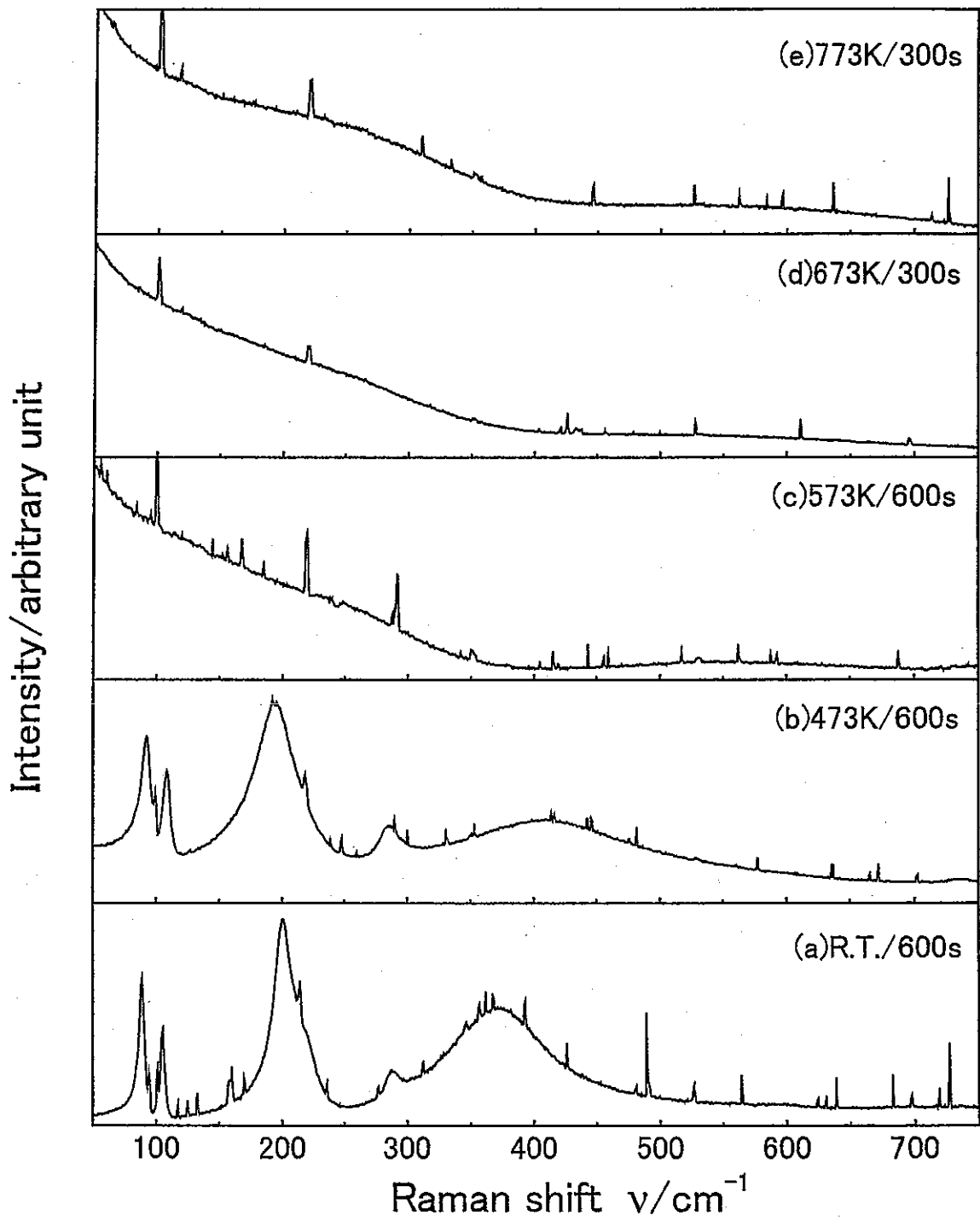


図 3.1.5(a) NaOH-Na₂O₂系のラマンスペクトルの温度変化(50-750 cm^{-1})

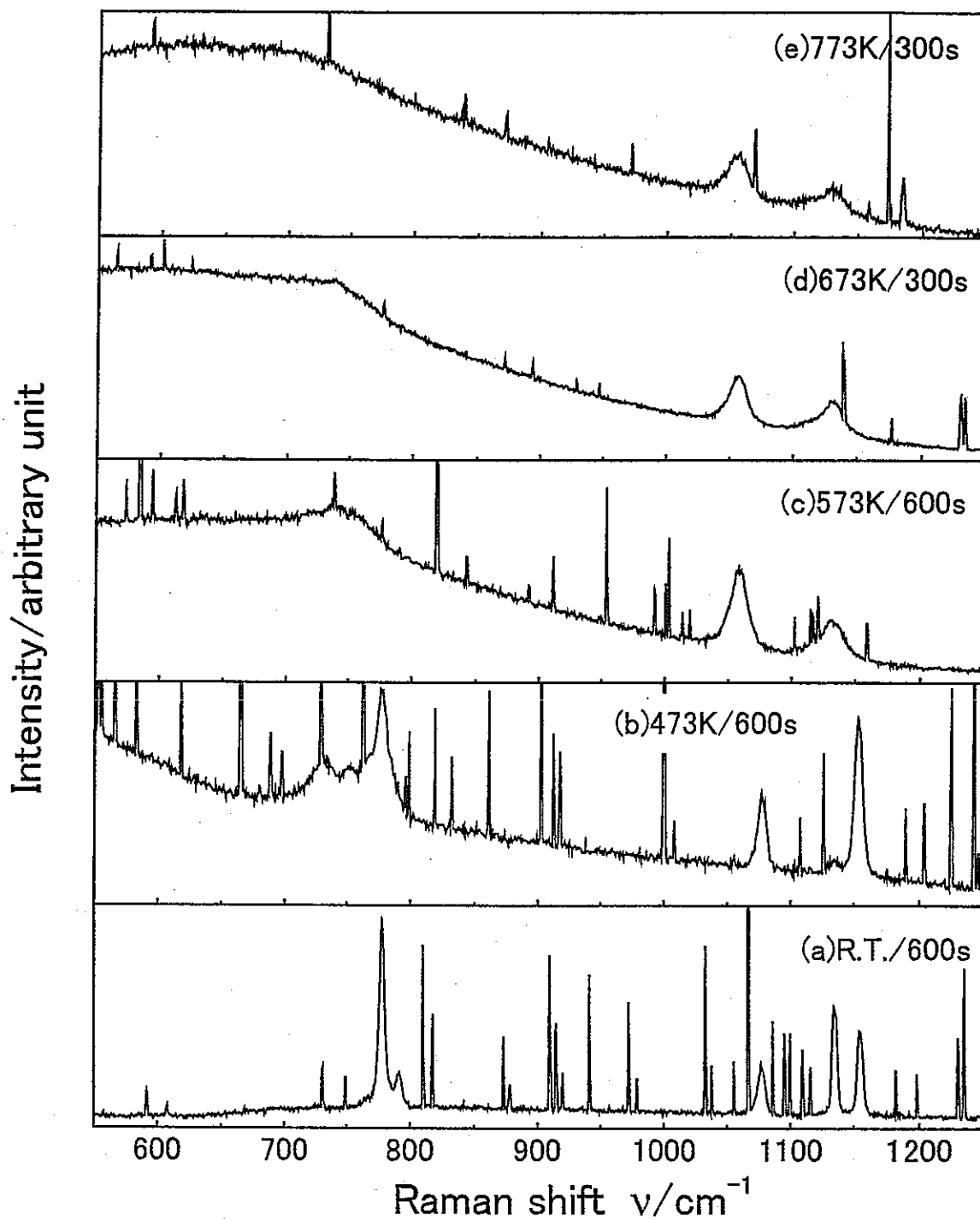


図 3.1.5(b) NaOH·Na₂O₂系のラマンスペクトルの温度変化(550-1250 cm^{-1})

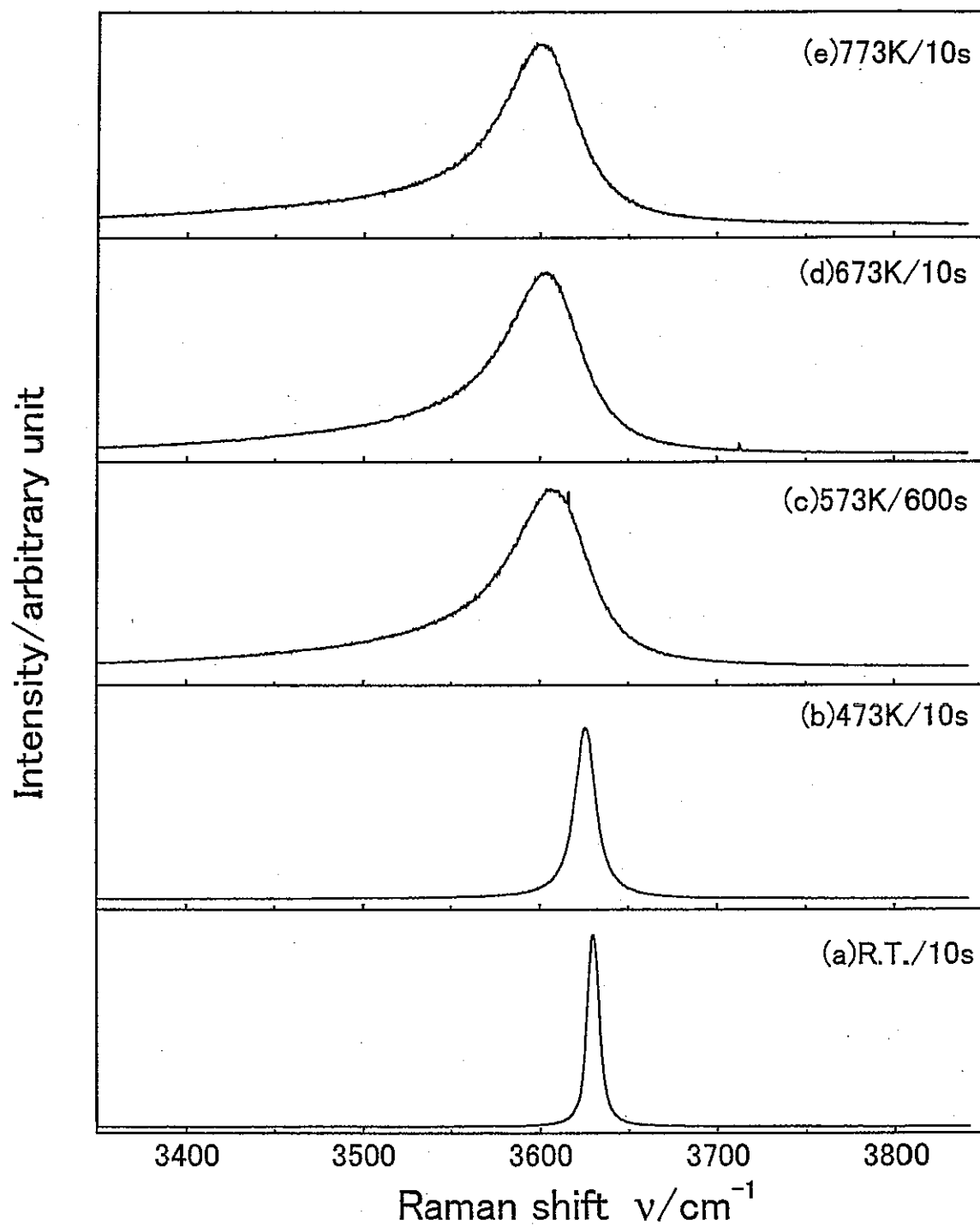


図 3.1.5(c) NaOH-Na₂O₂系のラマンスペクトルの温度変化(3350-3850 cm^{-1})

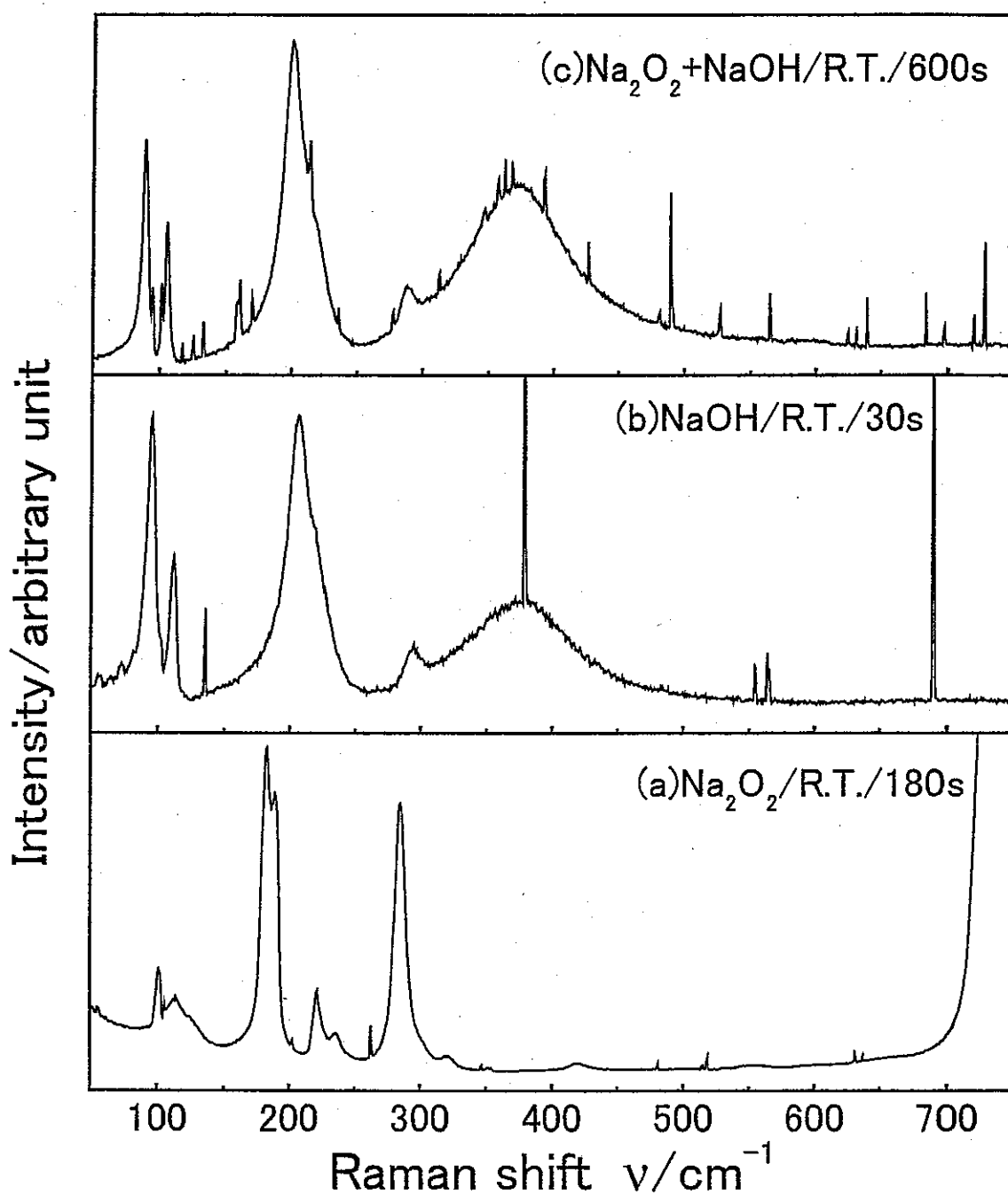


図 3.1.6(a) $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$ 系と Na_2O_2 及び NaOH 単元系の
ラマンスペクトルの比較(室温、 $50-750\text{cm}^{-1}$)

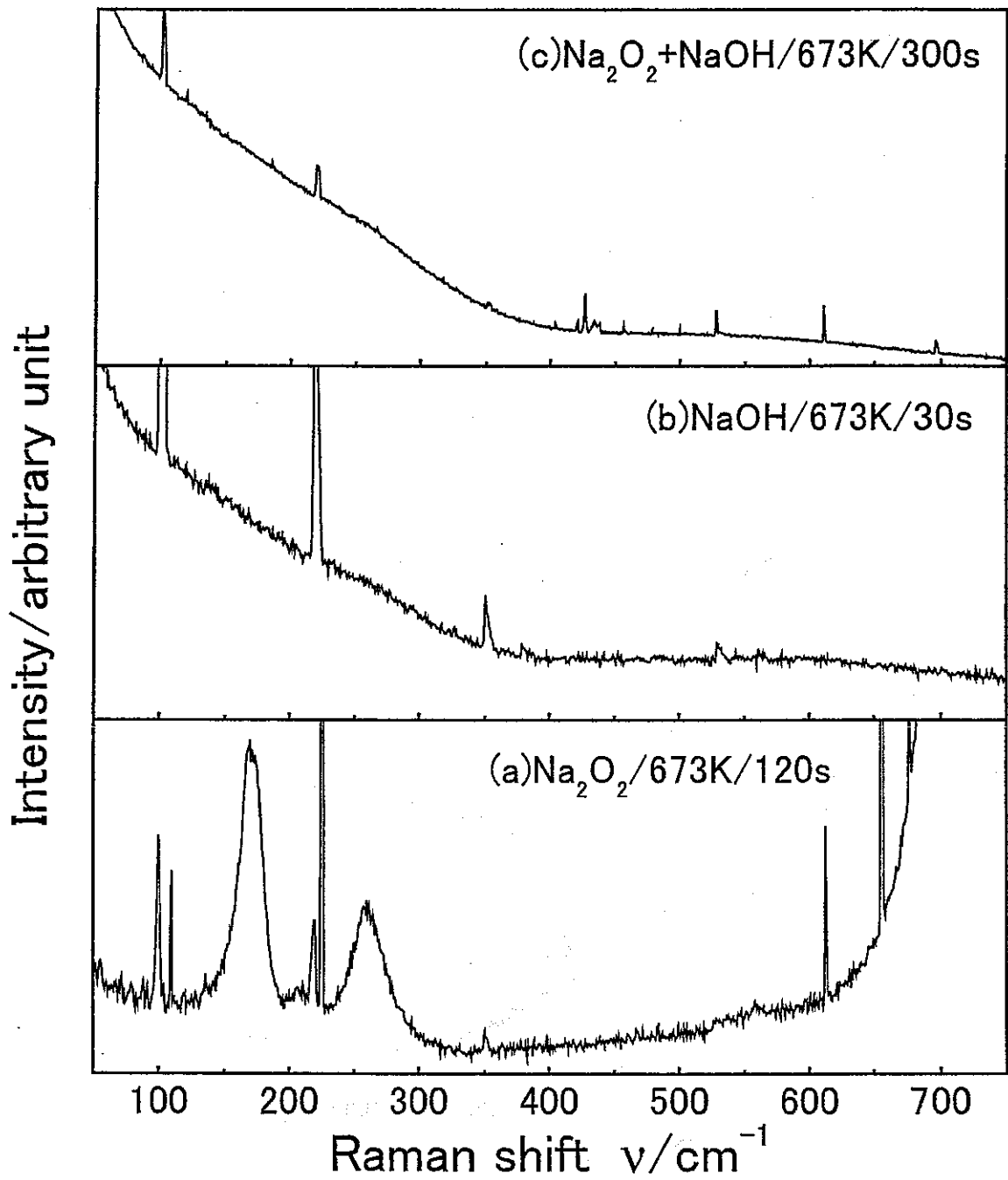


図 3.1.6(b) $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$ 系と Na_2O_2 及び NaOH 単元系の
ラマンスペクトルの比較(673K、50-750 cm^{-1})

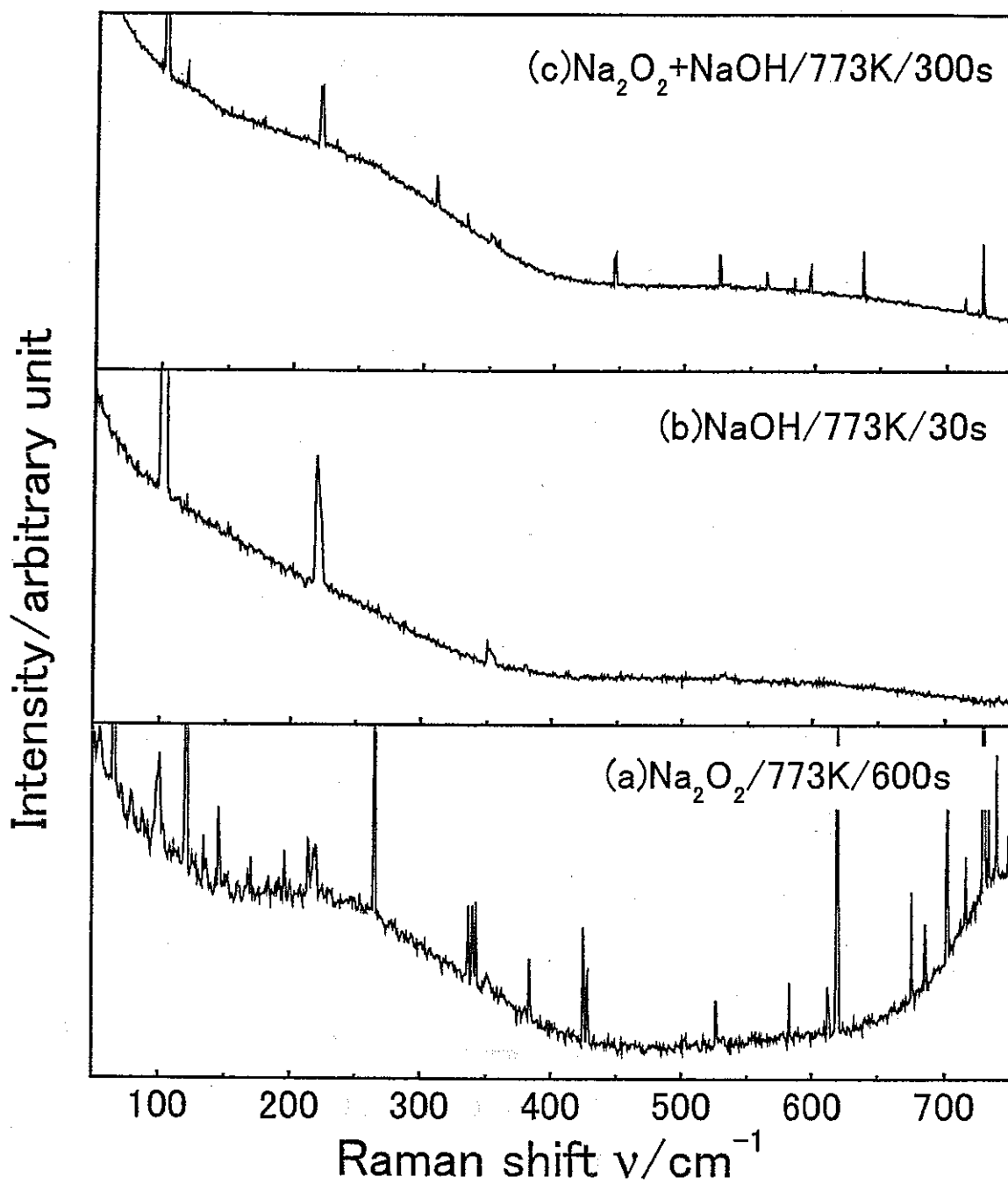


図 3.1.6(c) $\text{NaOH}\cdot\text{Na}_2\text{O}_2$ 系と Na_2O_2 及び NaOH 単元系の
ラマンスペクトルの比較(773K、50-750 cm^{-1})

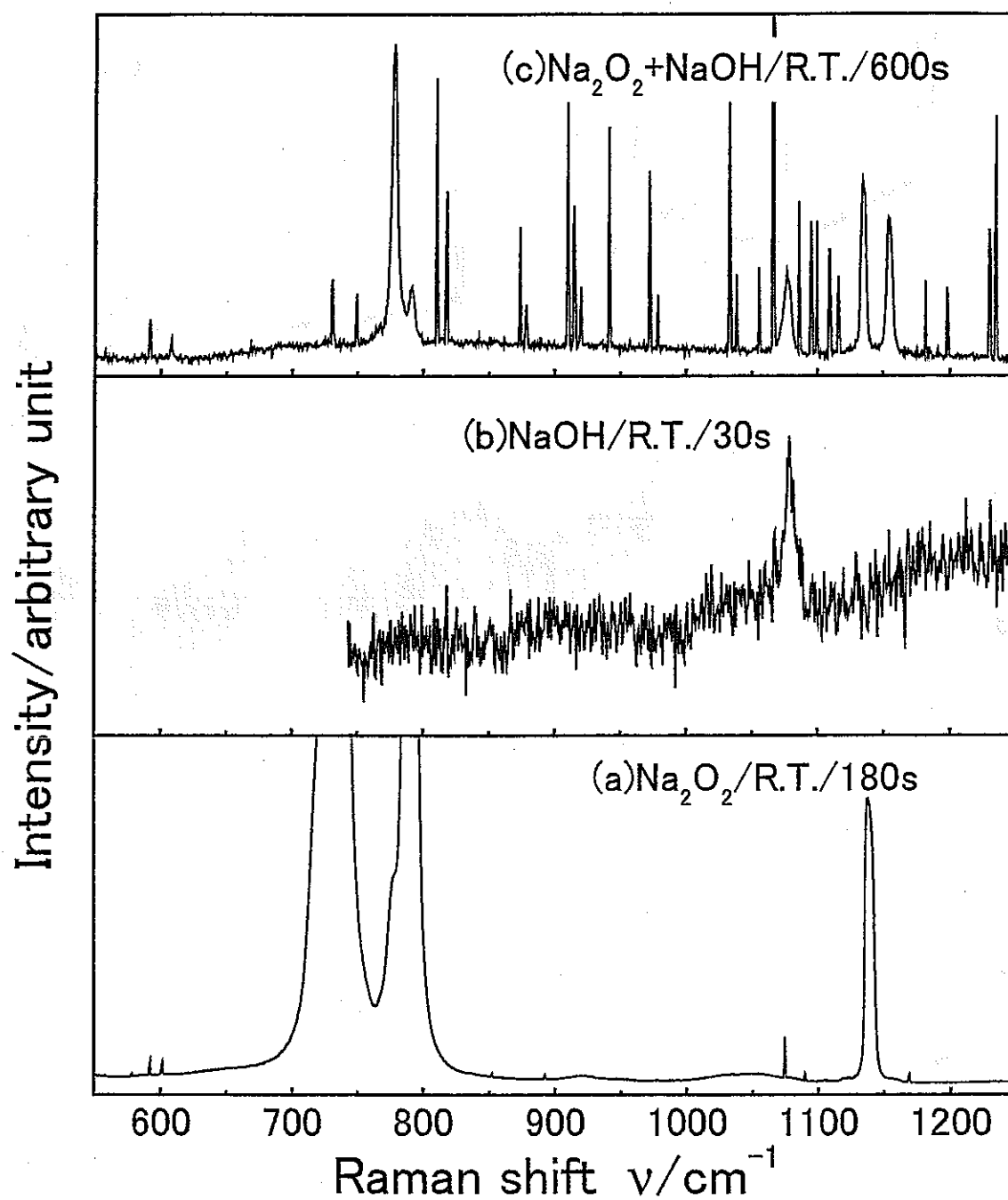


図 3.1.7(a) $\text{NaOH}\text{-}\text{Na}_2\text{O}_2$ 系と Na_2O_2 及び NaOH 単元系の
ラマンスペクトルの比較(室温、 $550\text{-}1250\text{cm}^{-1}$)

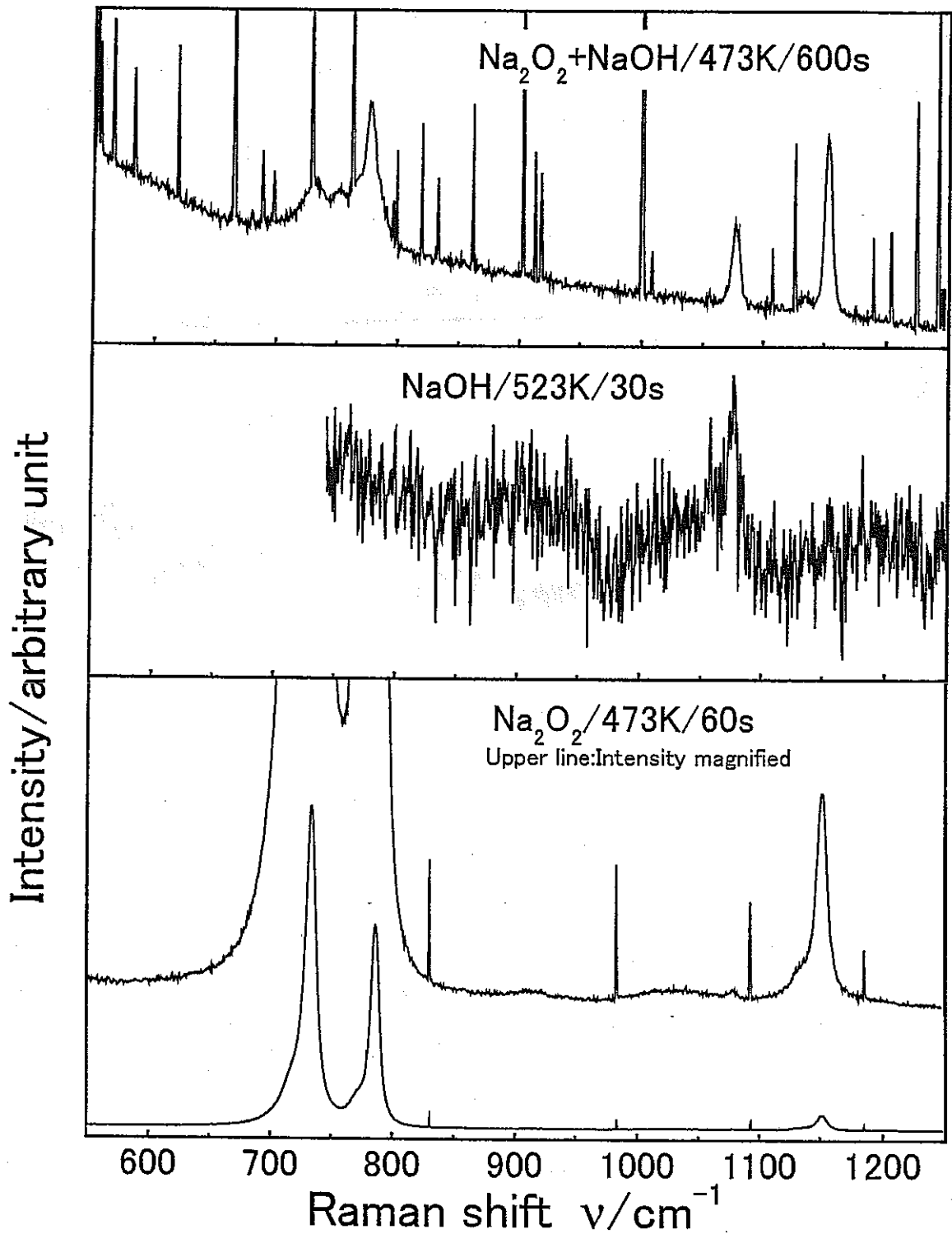


図 3.1.7(b) NaOH·Na₂O₂系と Na₂O₂ 及び NaOH 単元系の
ラマンスペクトルの比較(473 及び 523K、550-1250cm⁻¹)

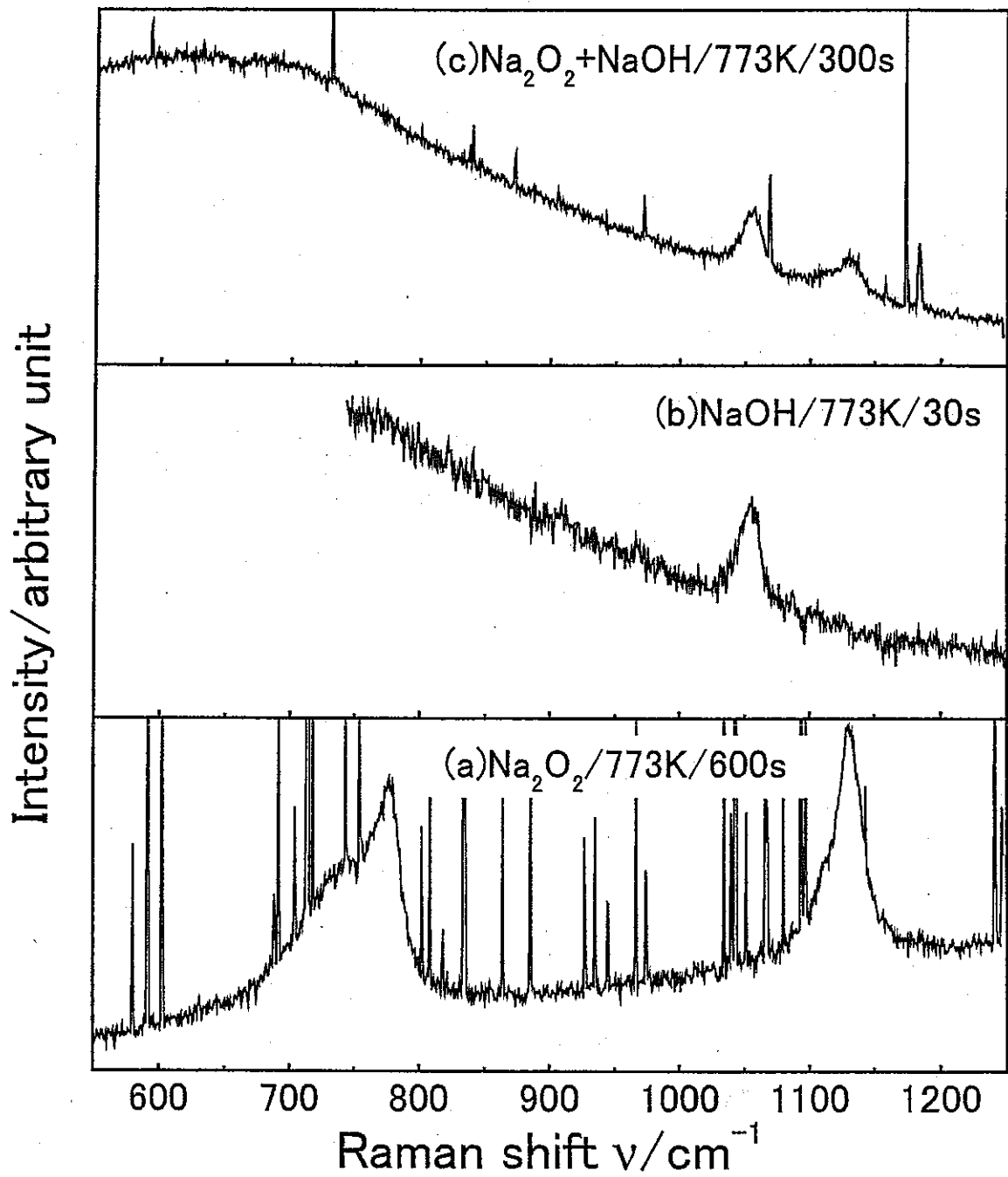


図 3.1.7(c) $\text{NaOH}\cdot\text{Na}_2\text{O}_2$ 系と Na_2O_2 及び NaOH 単元系の
ラマンスペクトルの比較(773K、550-1250 cm^{-1})

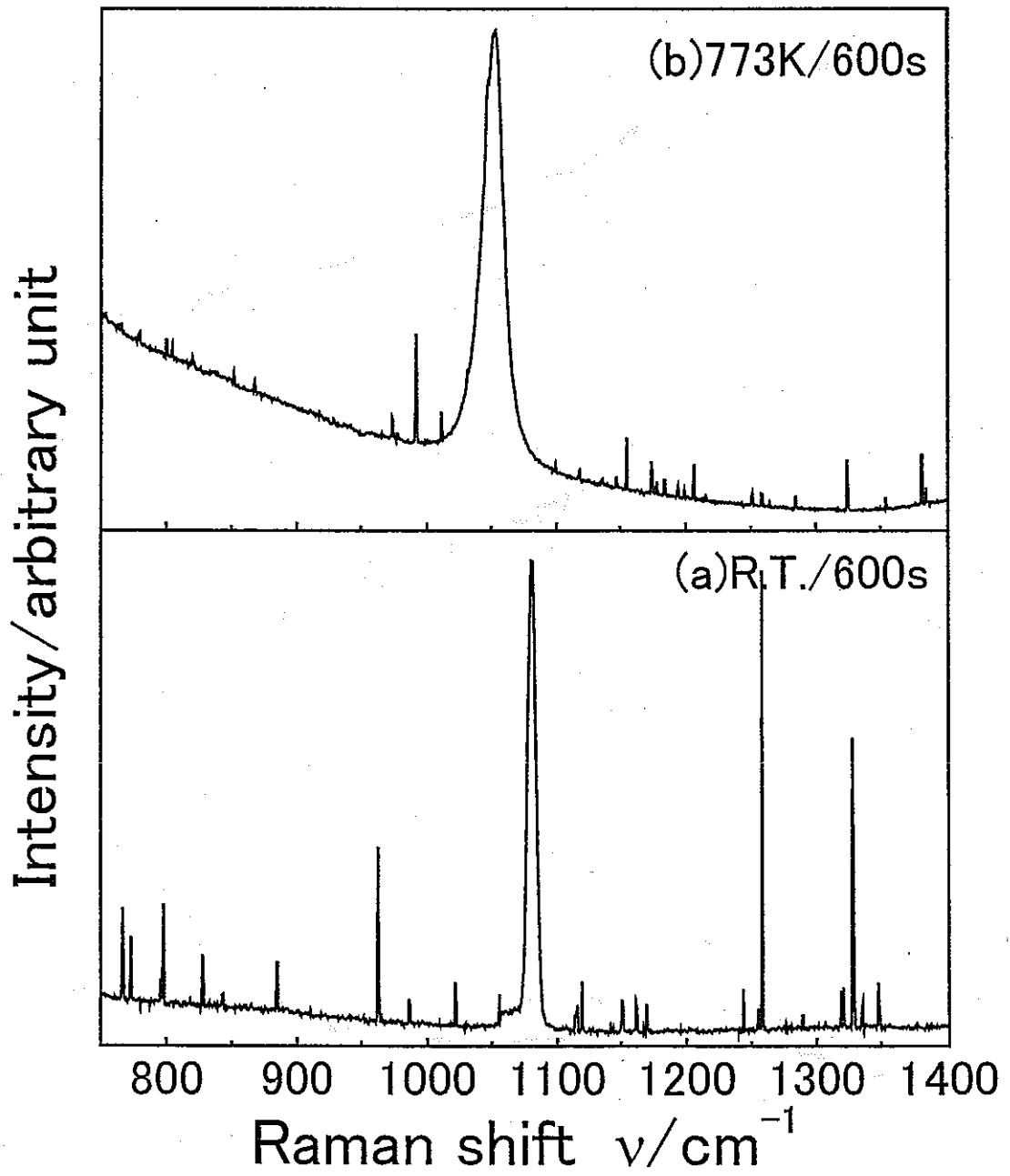


図 3.1.8 NaOH- Na_2CO_3 系のラマンスペクトルの温度変化($750-1450\text{cm}^{-1}$)

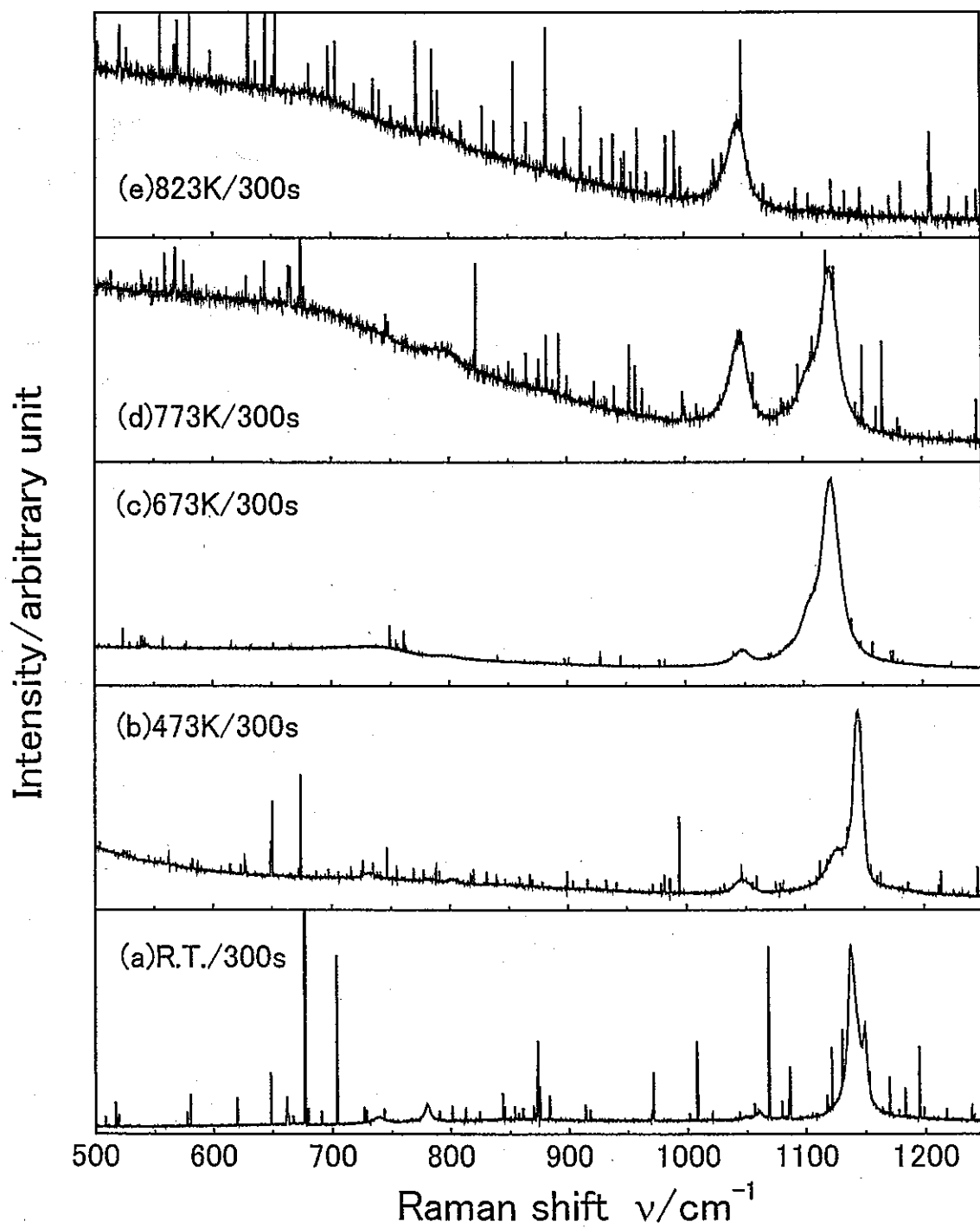


図 3.1.9 NaOH-KO₂系のラマンスペクトル温度変化(500-1250 cm^{-1})

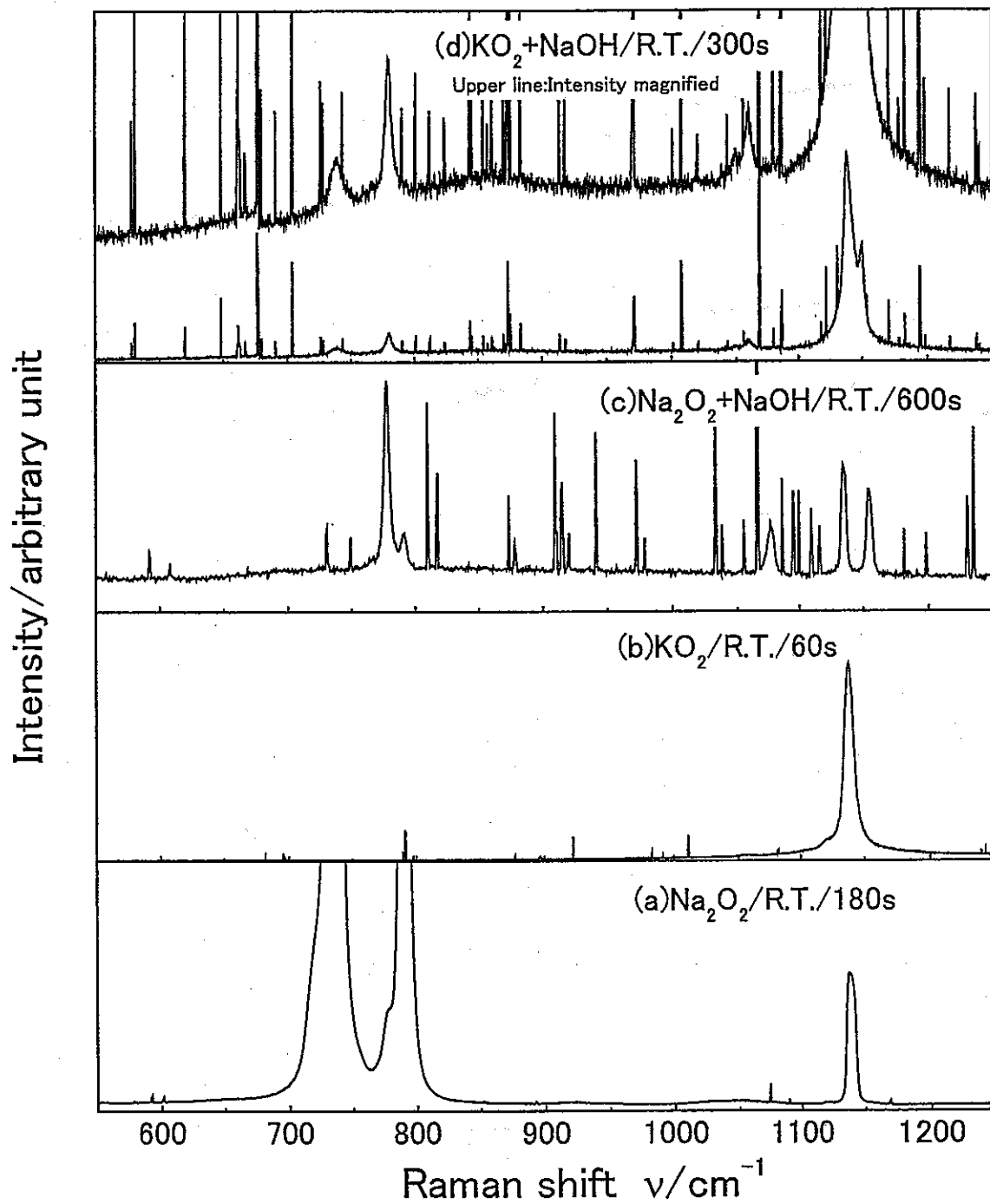


図 3.1.10(a) $\text{NaOH} \cdot \text{Na}_2\text{O}_2$ 及び $\text{NaOH} \cdot \text{KO}_2$ 系と Na_2O_2 及び KO_2 単元系の
ラマンスペクトルの比較 (室温、 $550-1250\text{cm}^{-1}$)

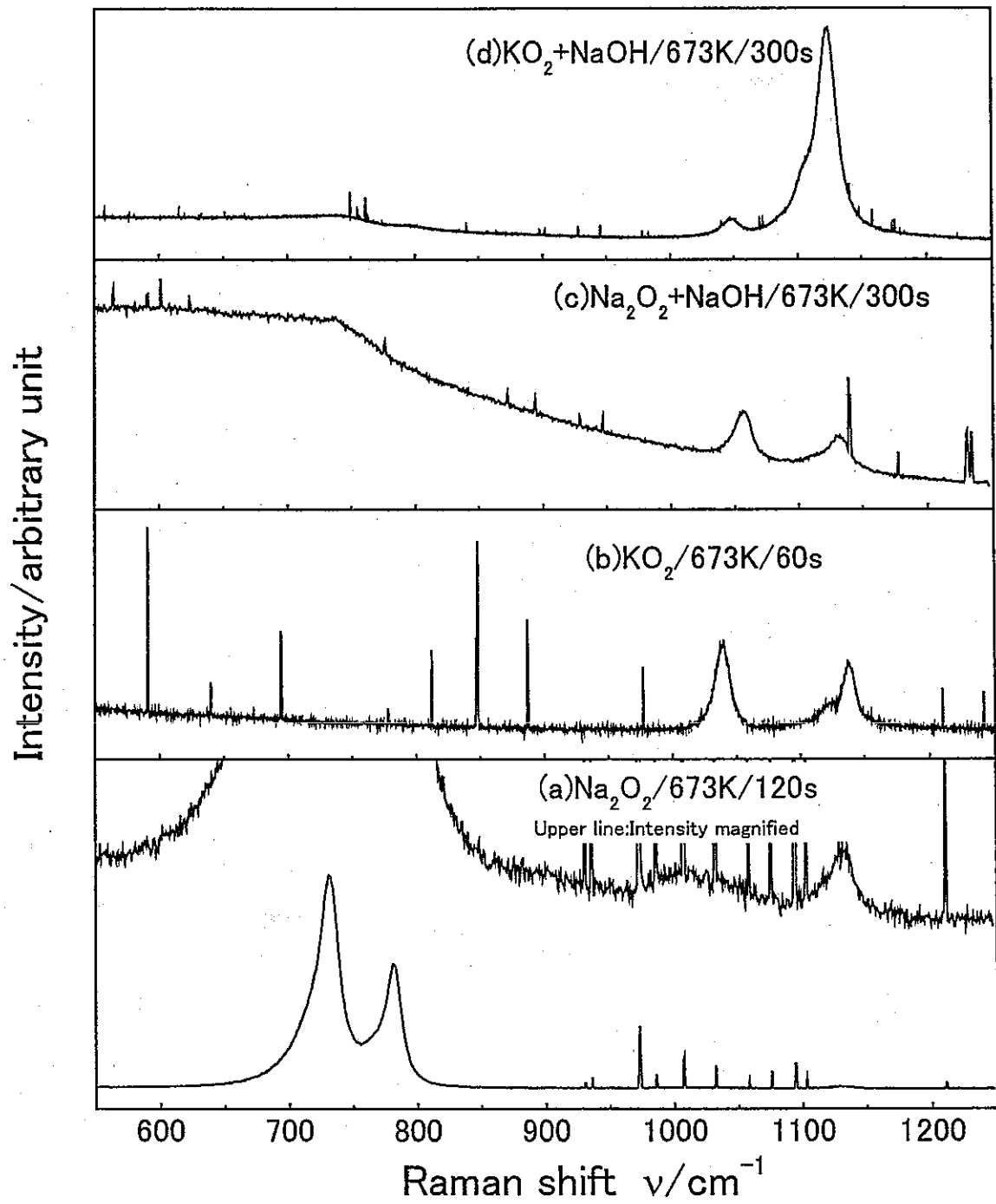


図 3.1.10(b) $\text{NaOH-Na}_2\text{O}_2$ 及び NaOH-KO_2 系と Na_2O_2 及び KO_2 単元系の
ラマンスペクトルの比較 (673K、550-1250 cm^{-1})

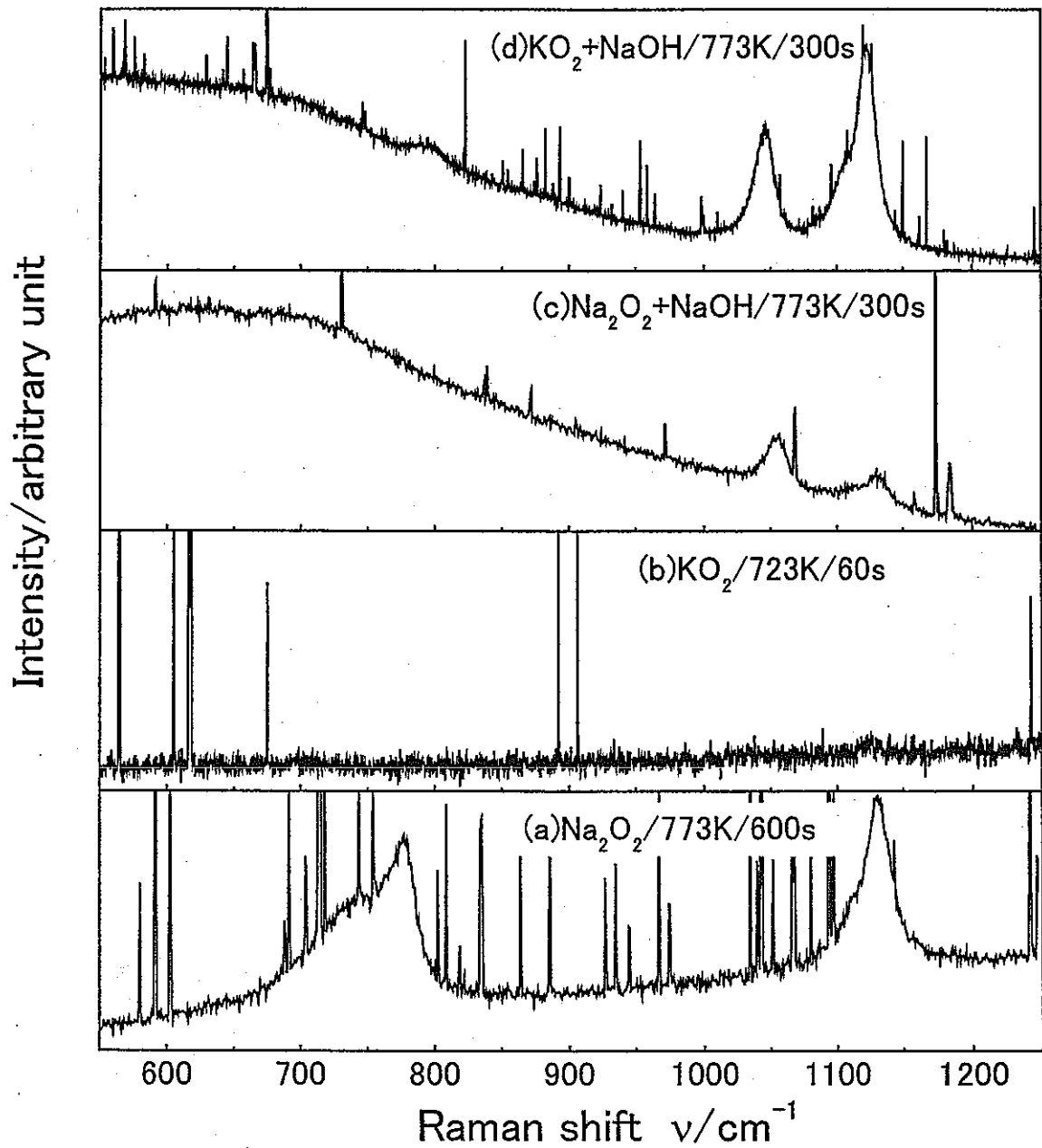


図 3.1.10(c) $\text{NaOH}\text{-Na}_2\text{O}_2$ 及び $\text{NaOH}\text{-KO}_2$ 系と Na_2O_2 及び KO_2 単元系の
ラマンスペクトルの比較 (773K、550–1250 cm^{-1})

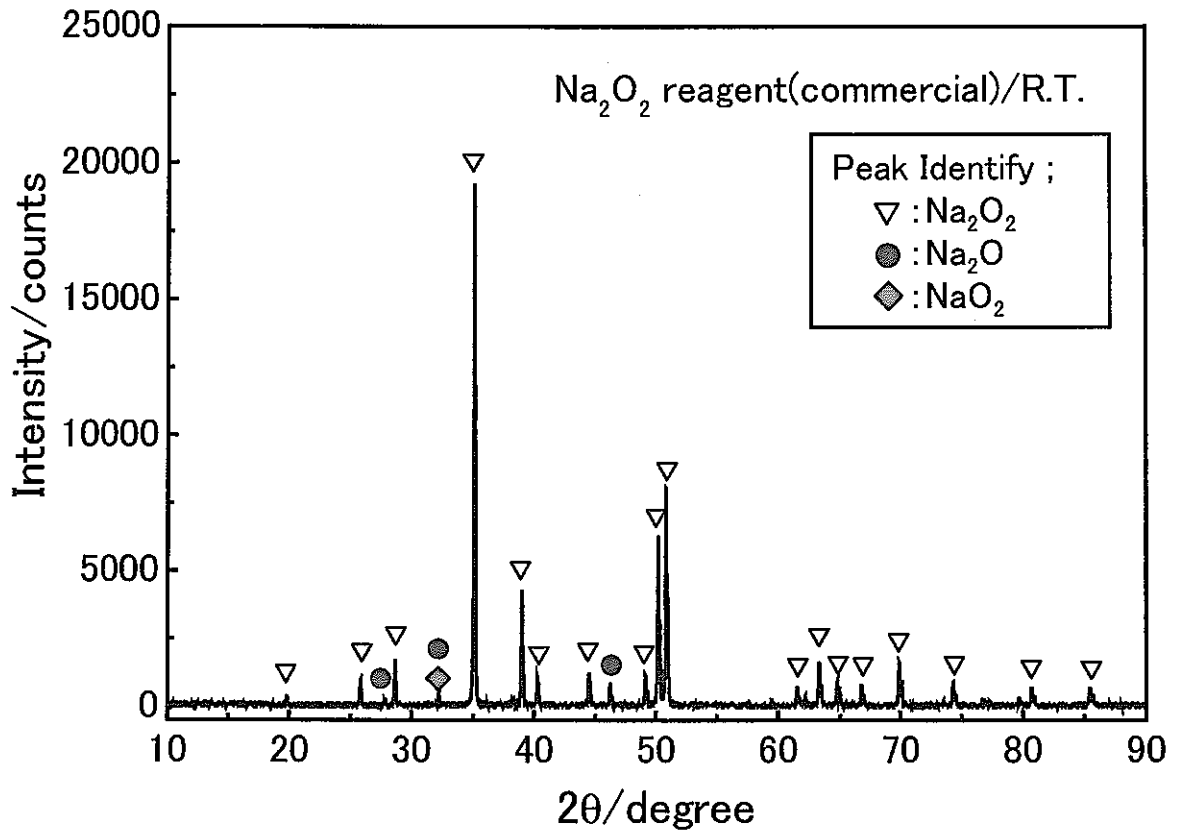


図 3.1.11 Na_2O_2 試薬(市販)の XRD 分析結果

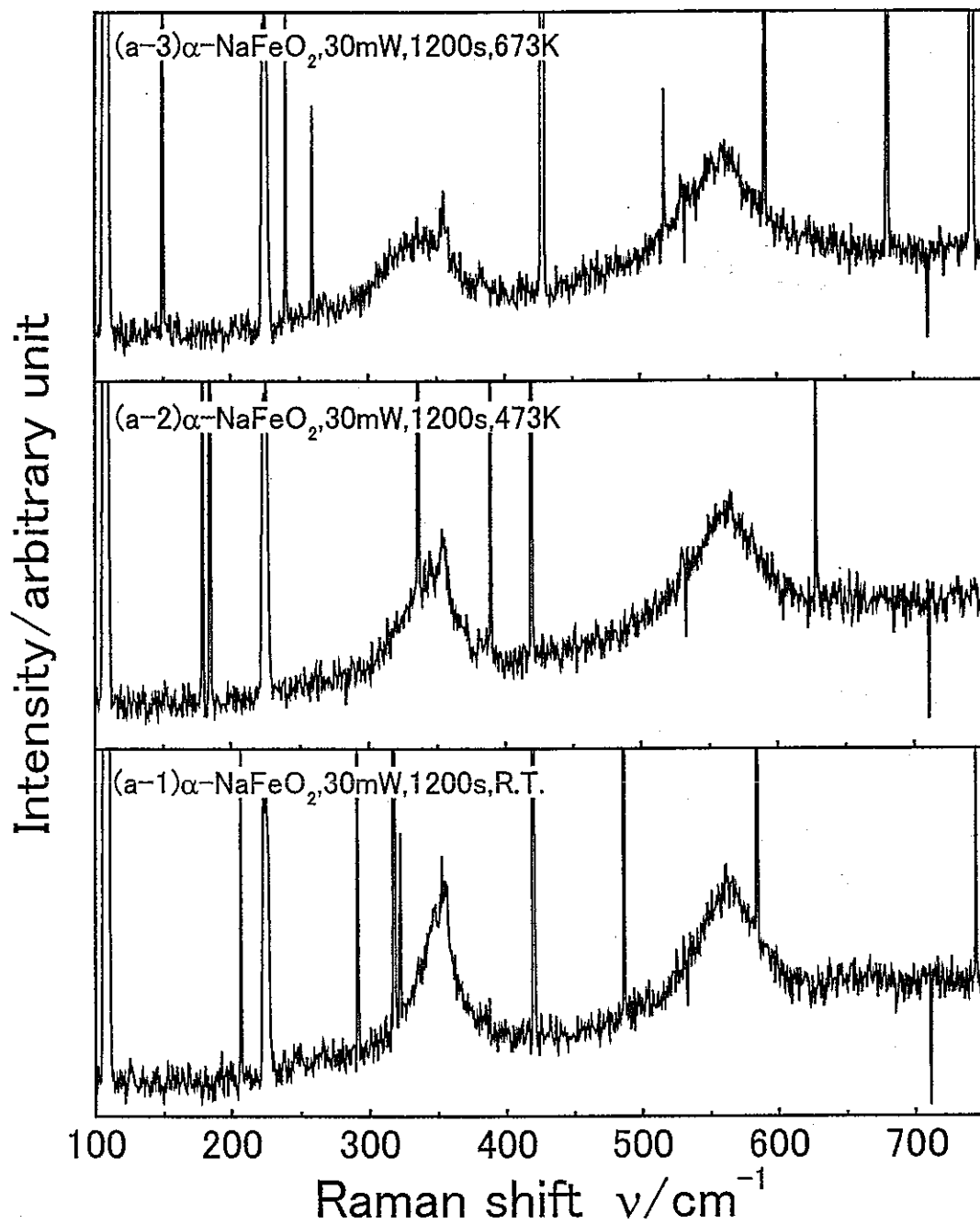


図 3.2.1(a) α -NaFeO₂ のラマンスペクトルの温度変化(100-750 cm^{-1})

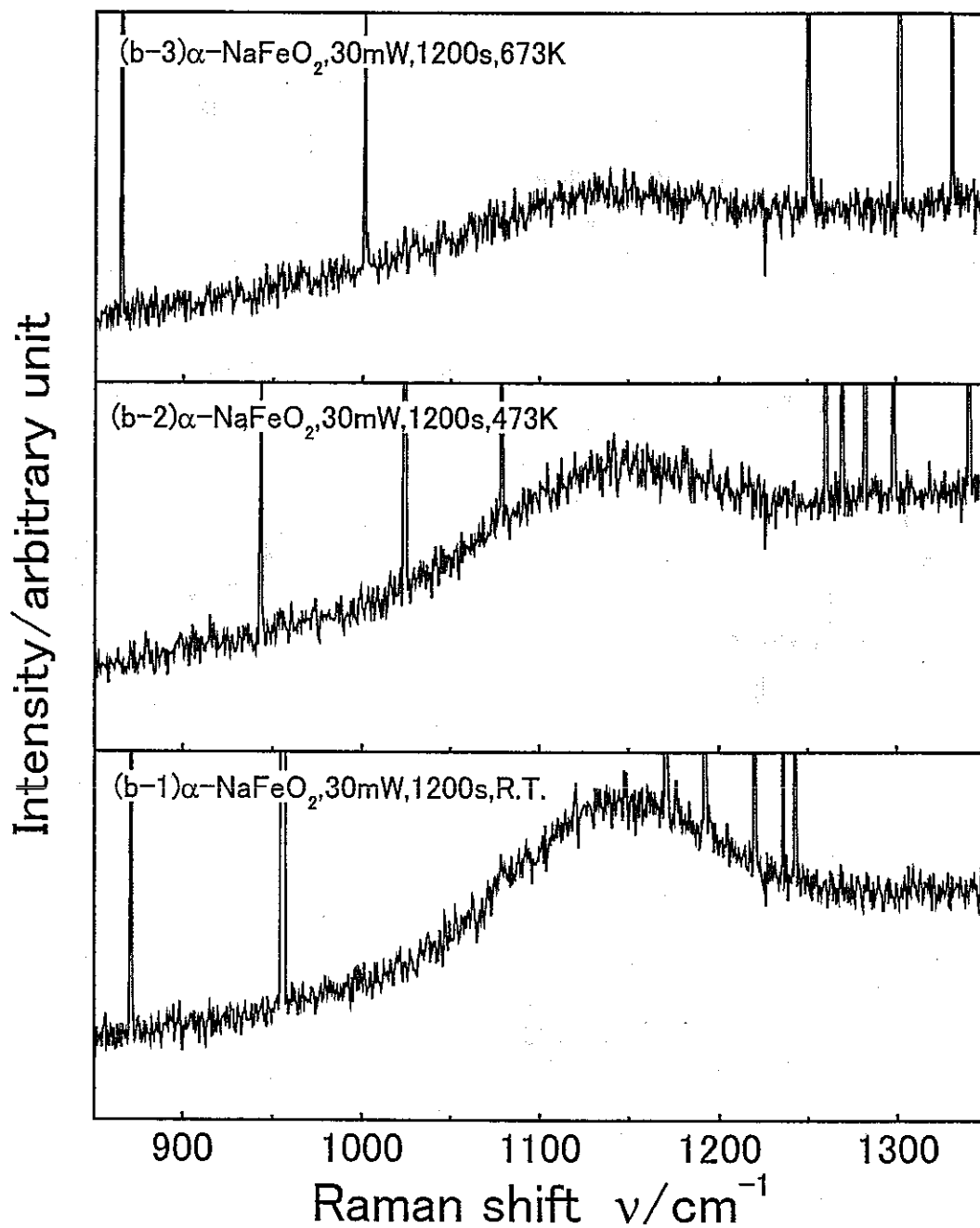


図 3.2.1(b) α -NaFeO₂ のラマンスペクトルの温度変化(850-1350 cm^{-1})

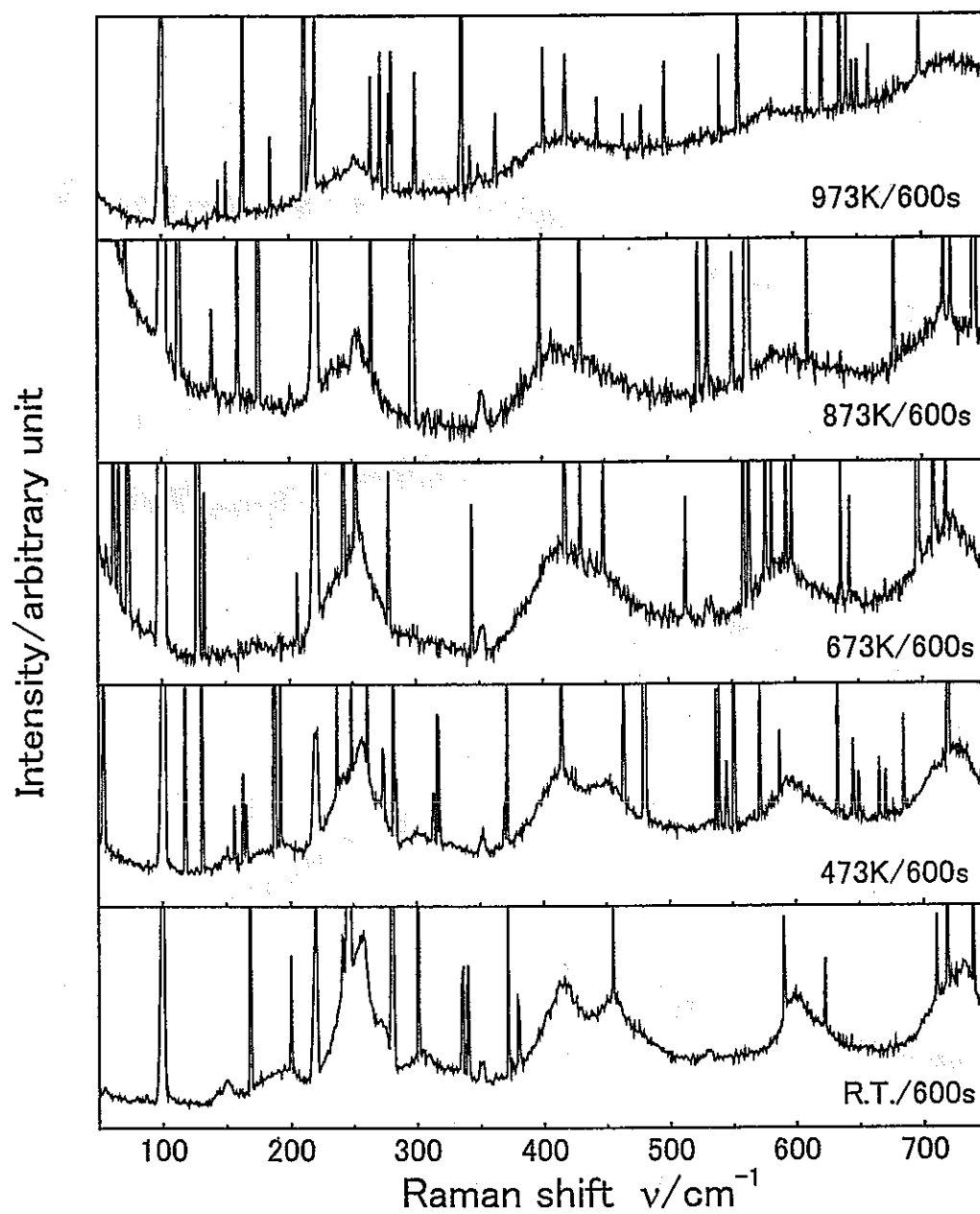


図 3.2.2(a) β -NaFeO₂のラマンスペクトルの温度変化(50-750 cm^{-1})

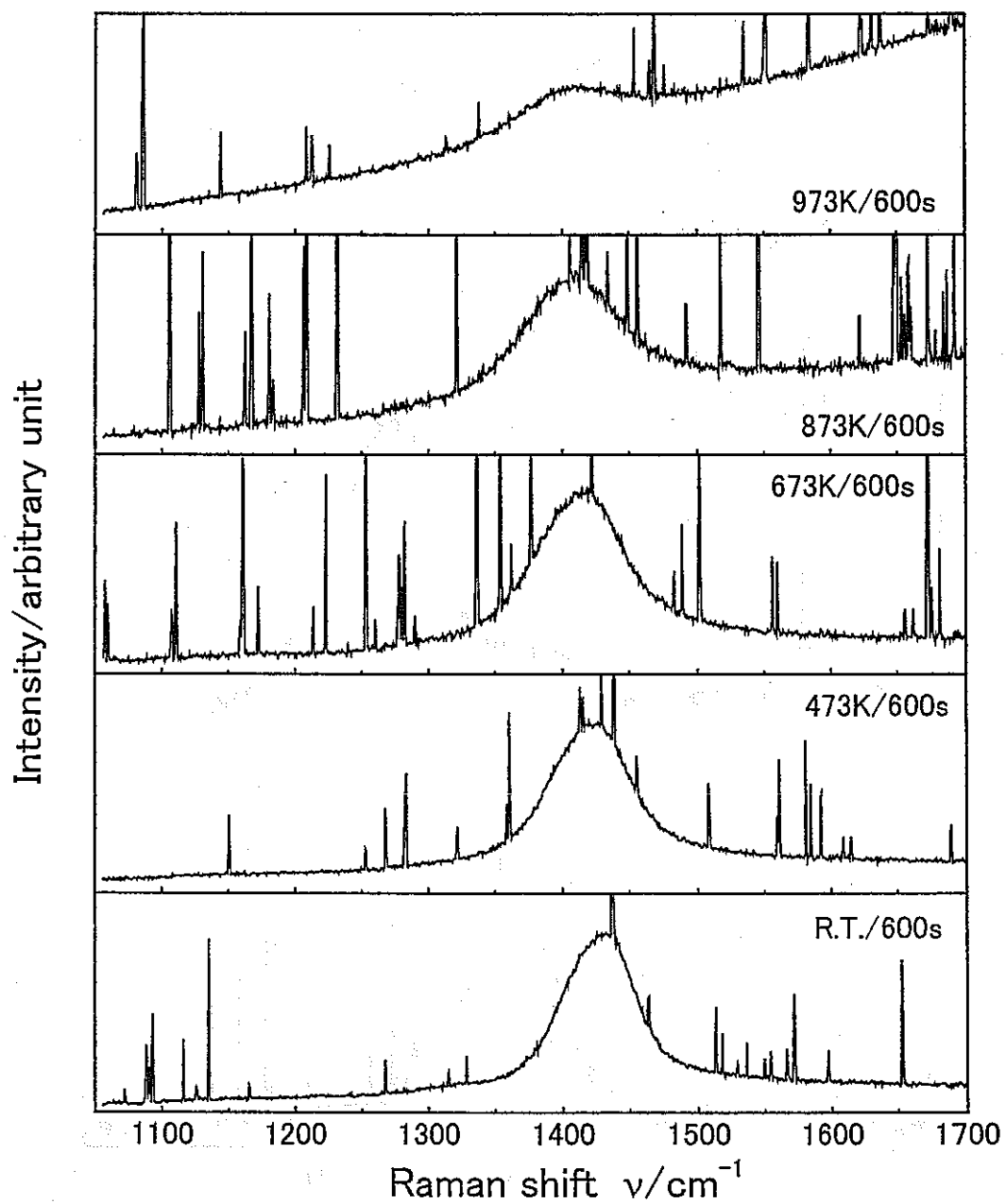


図 3.2.2(b) $\beta\text{-NaFeO}_2$ のラマンスペクトルの温度変化 ($1050\text{--}1700\text{cm}^{-1}$)

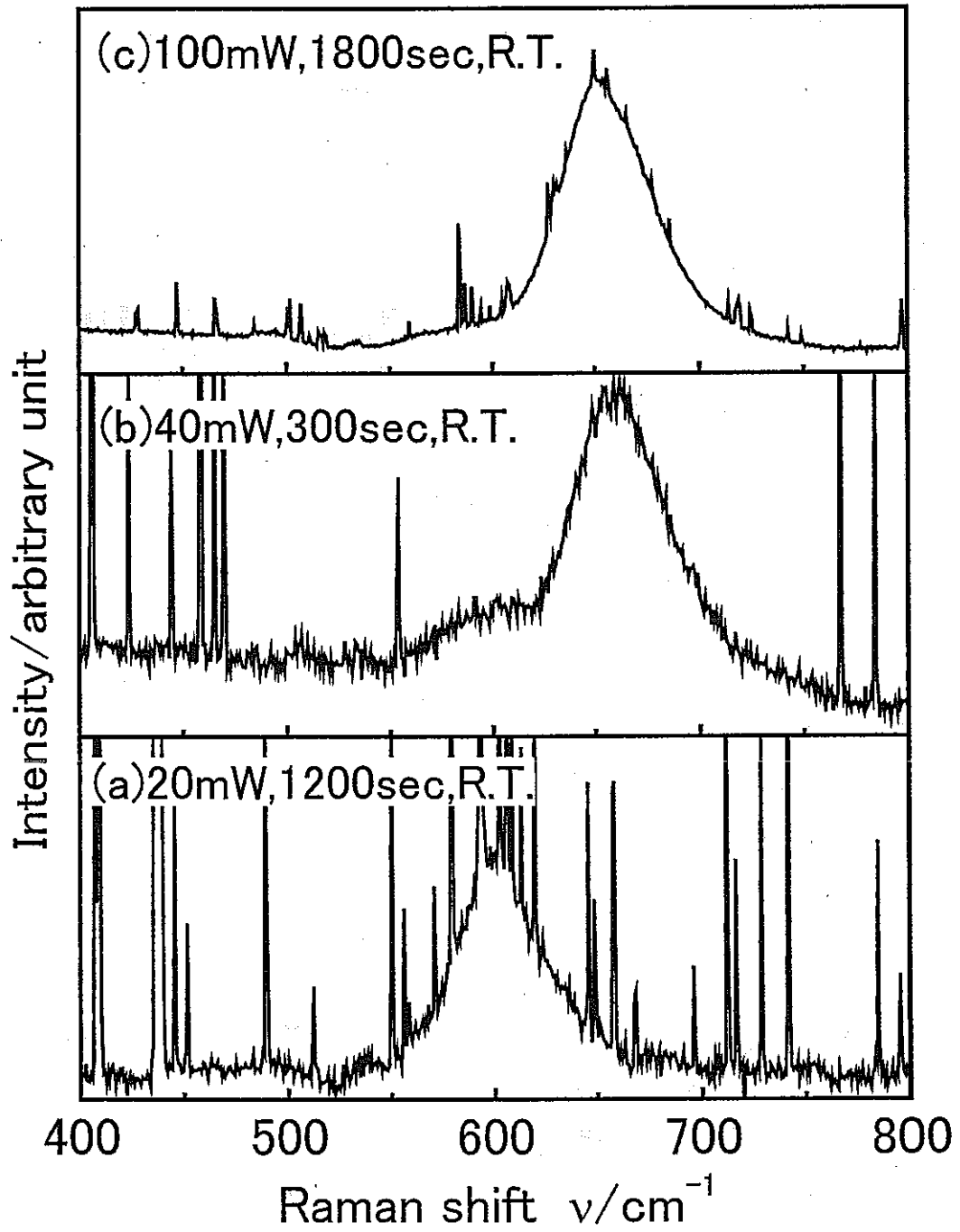


図 3.2.3(a) Na_4FeO_8 のラマンスペクトルの励起光強度変化(400–800 cm^{-1})

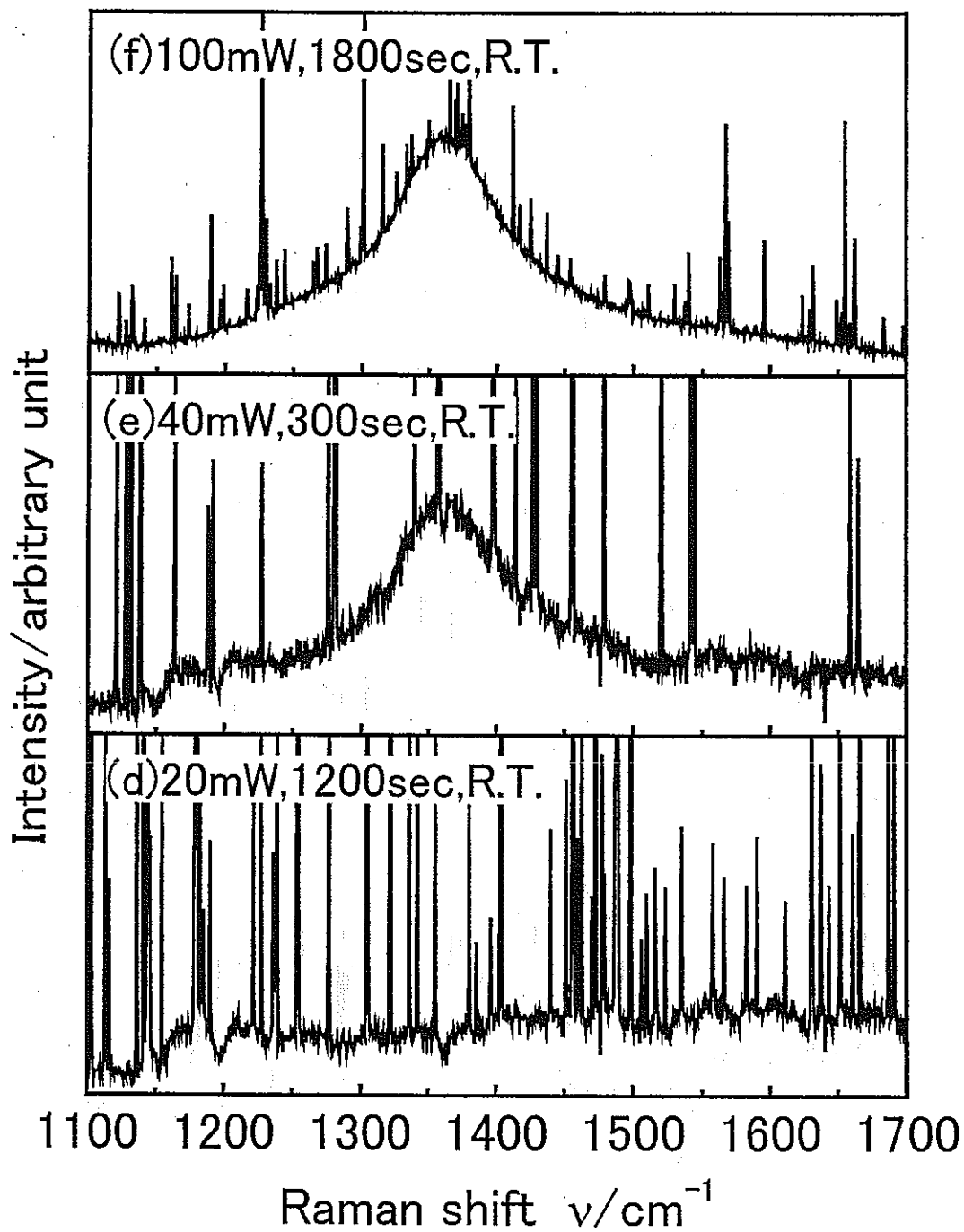


図 3.2.3(b) Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの励起光強度変化(1100-1700 cm^{-1})

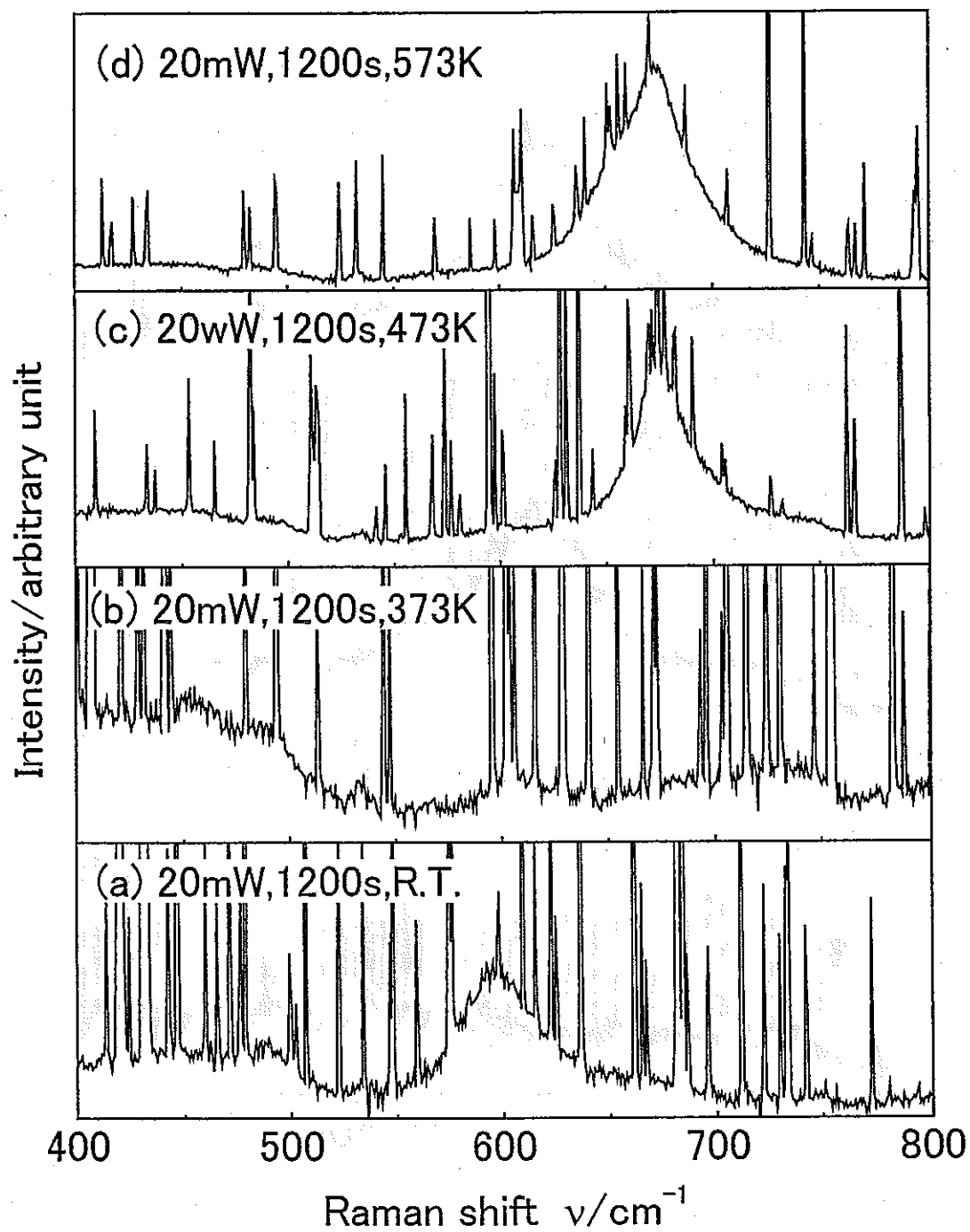


図 3.2.4(a) Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの温度変化(400-800 cm^{-1})

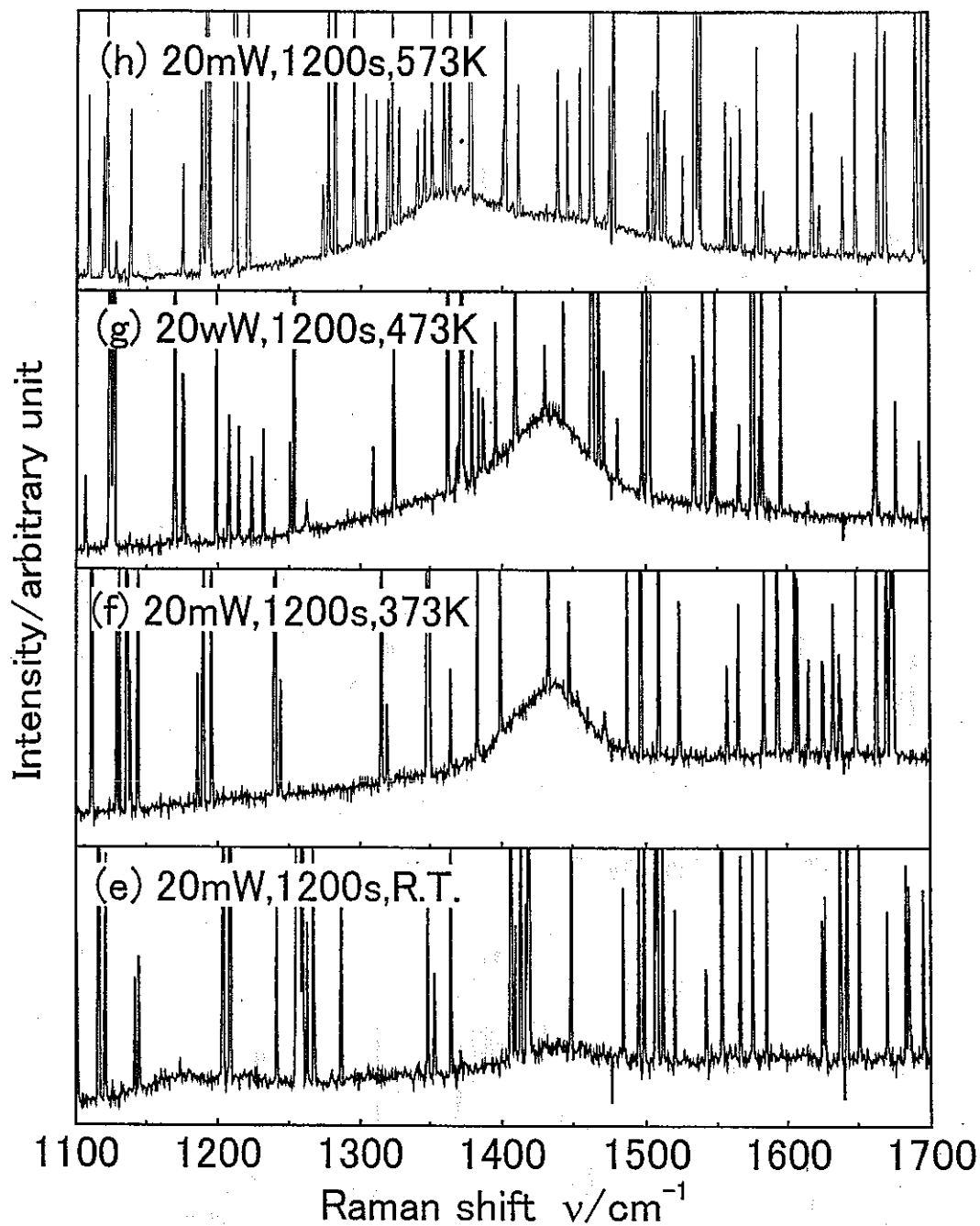


図 3.2.4(b) Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの温度変化(1100-1700 cm^{-1})

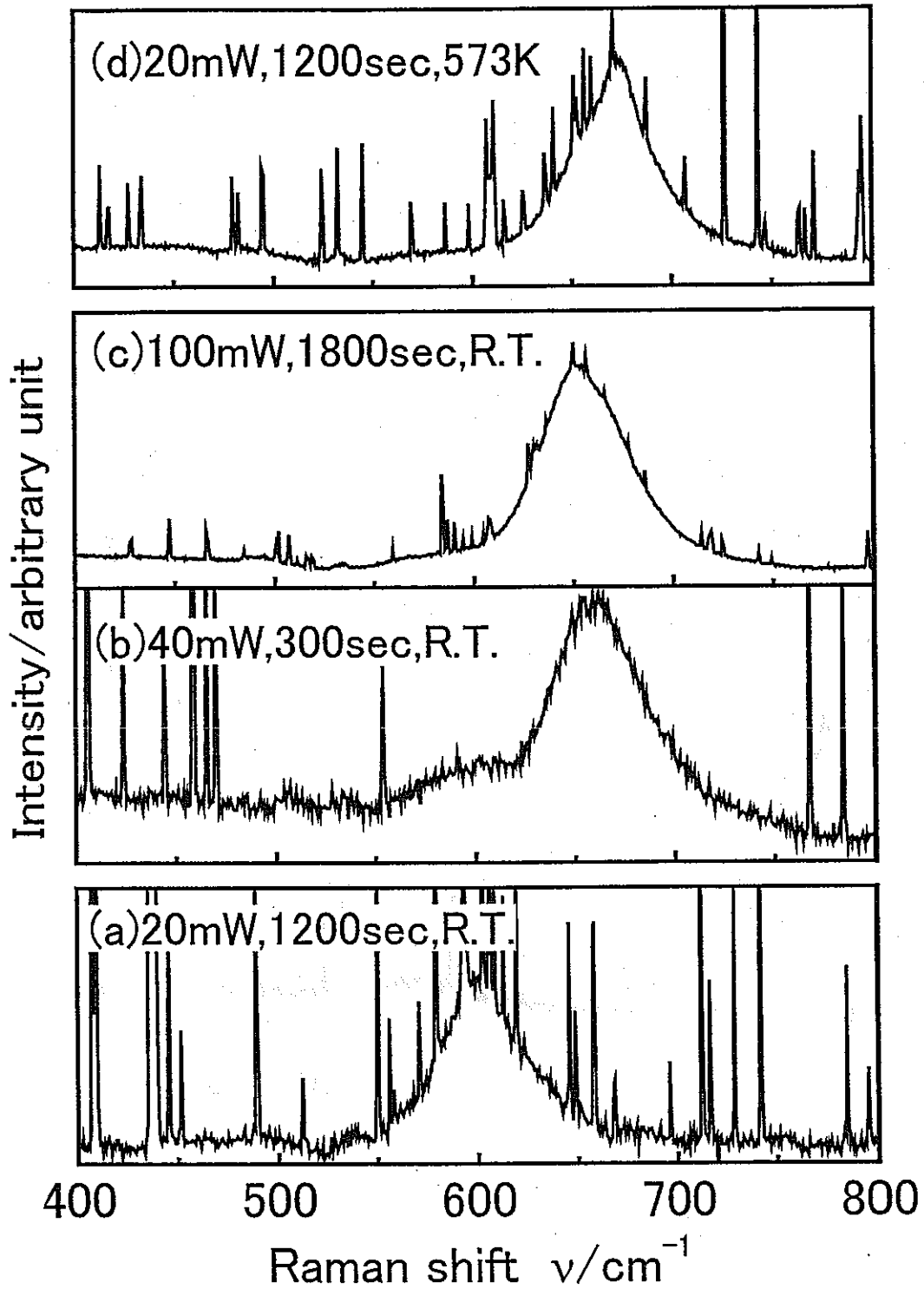


図 3.2.5(a) Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの励起光強度と温度変化の比較(400-800 cm^{-1})

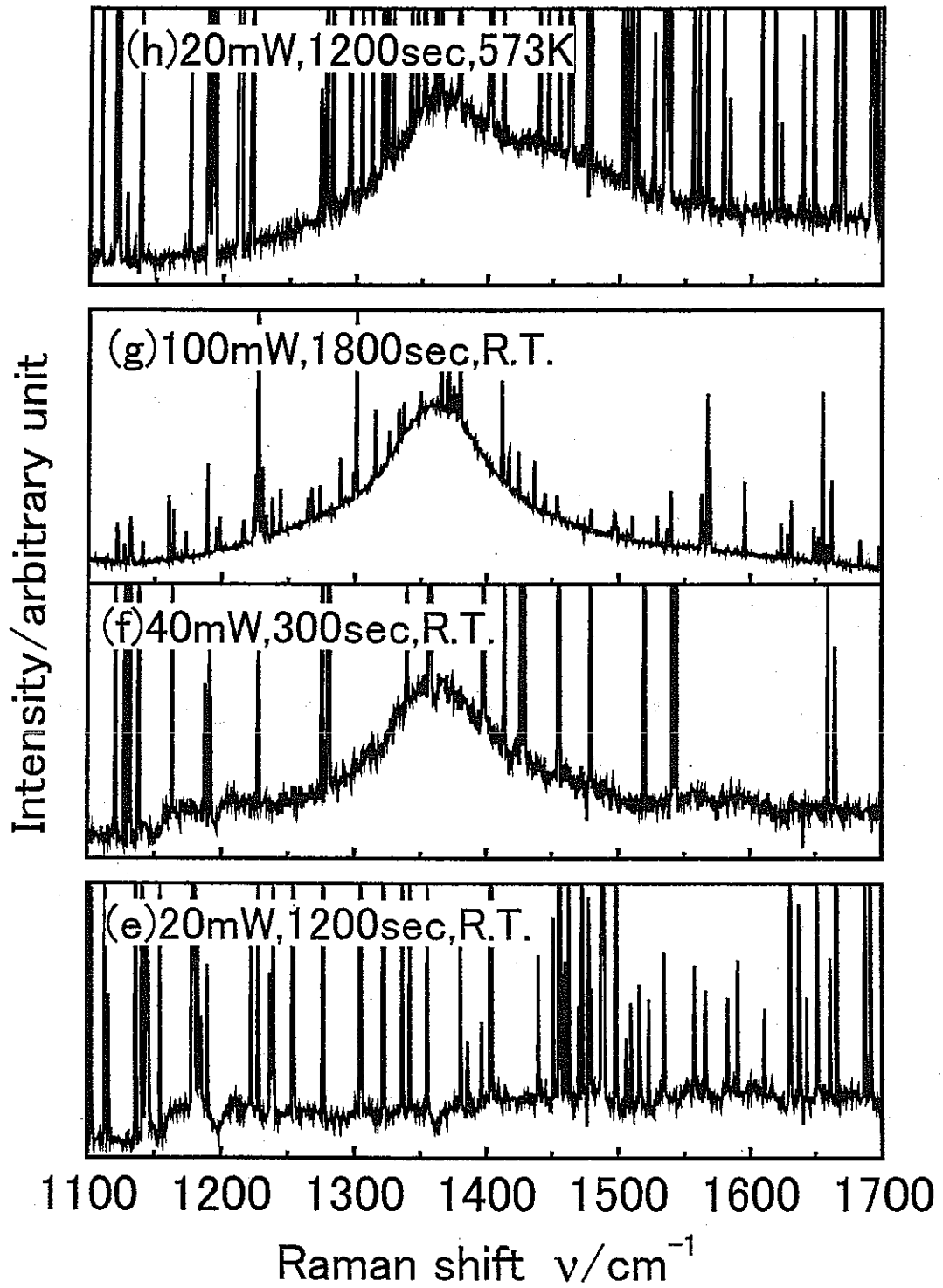


図 3.2.5(b) Na_4FeO_8 のラマンスペクトルの励起光強度と温度変化の比較(1100–1700 cm^{-1})

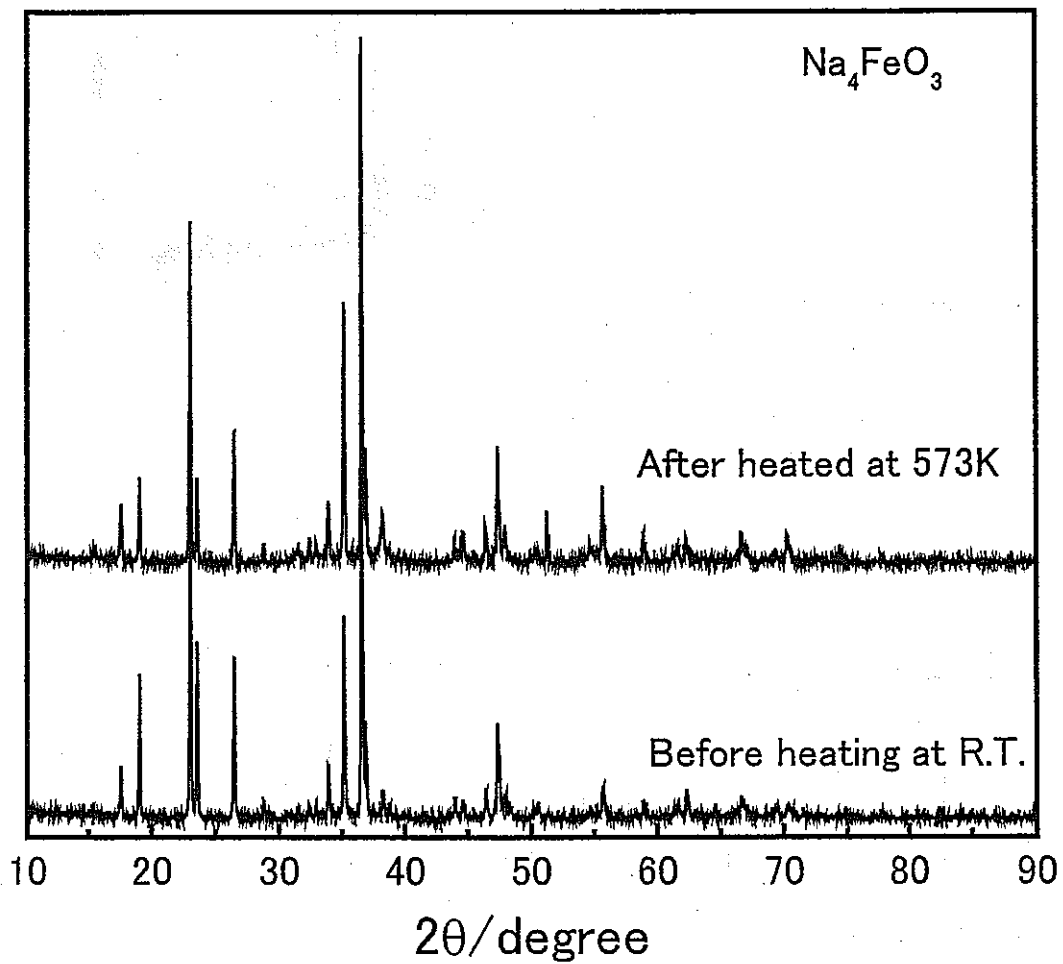


図 3.2.6 Na_4FeO_3 の高温ラマン測定前後での X 線回折パターンと比較

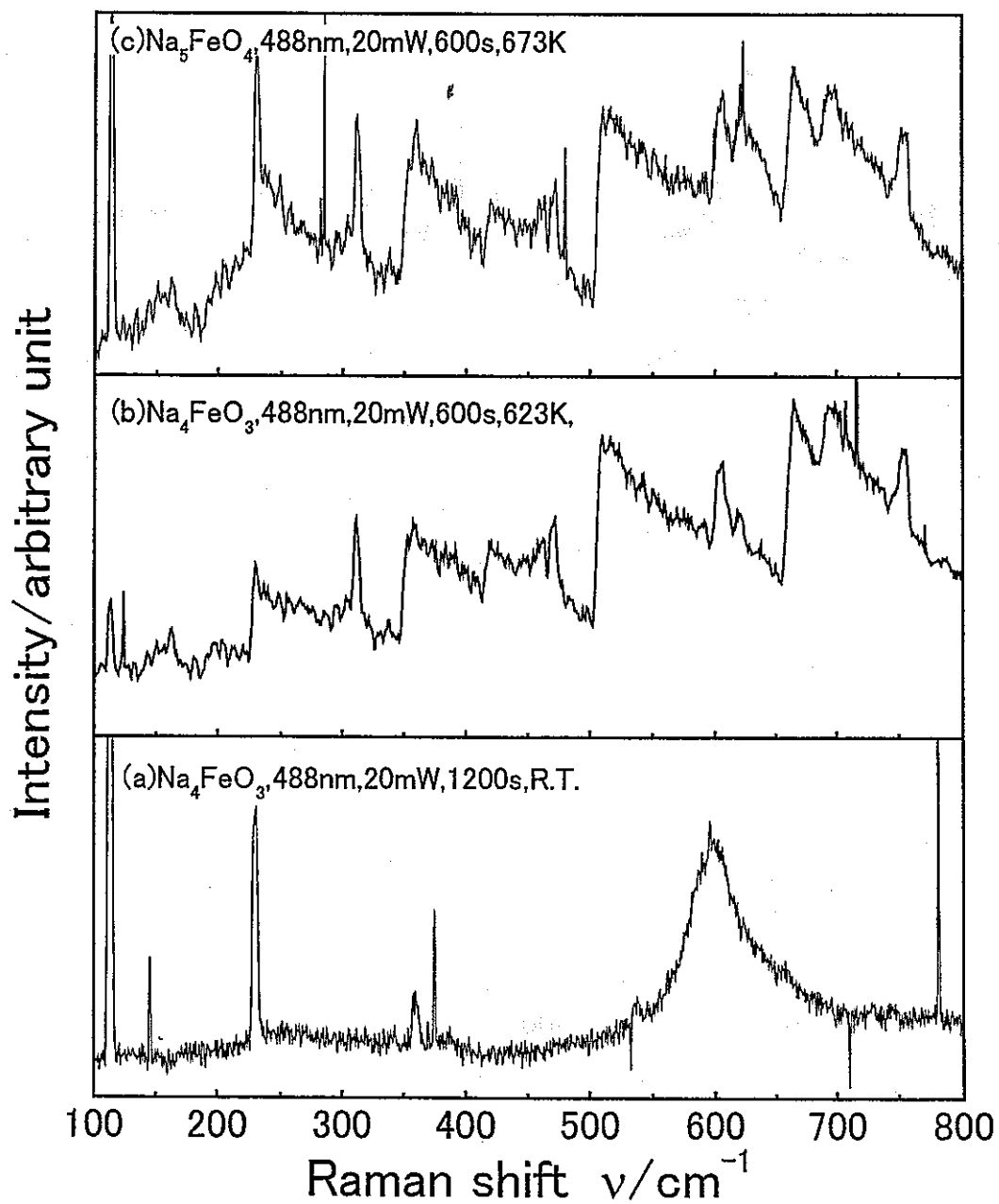


図 3.2.7 Na_4FeO_3 の高温でのスペクトルパターンの変化

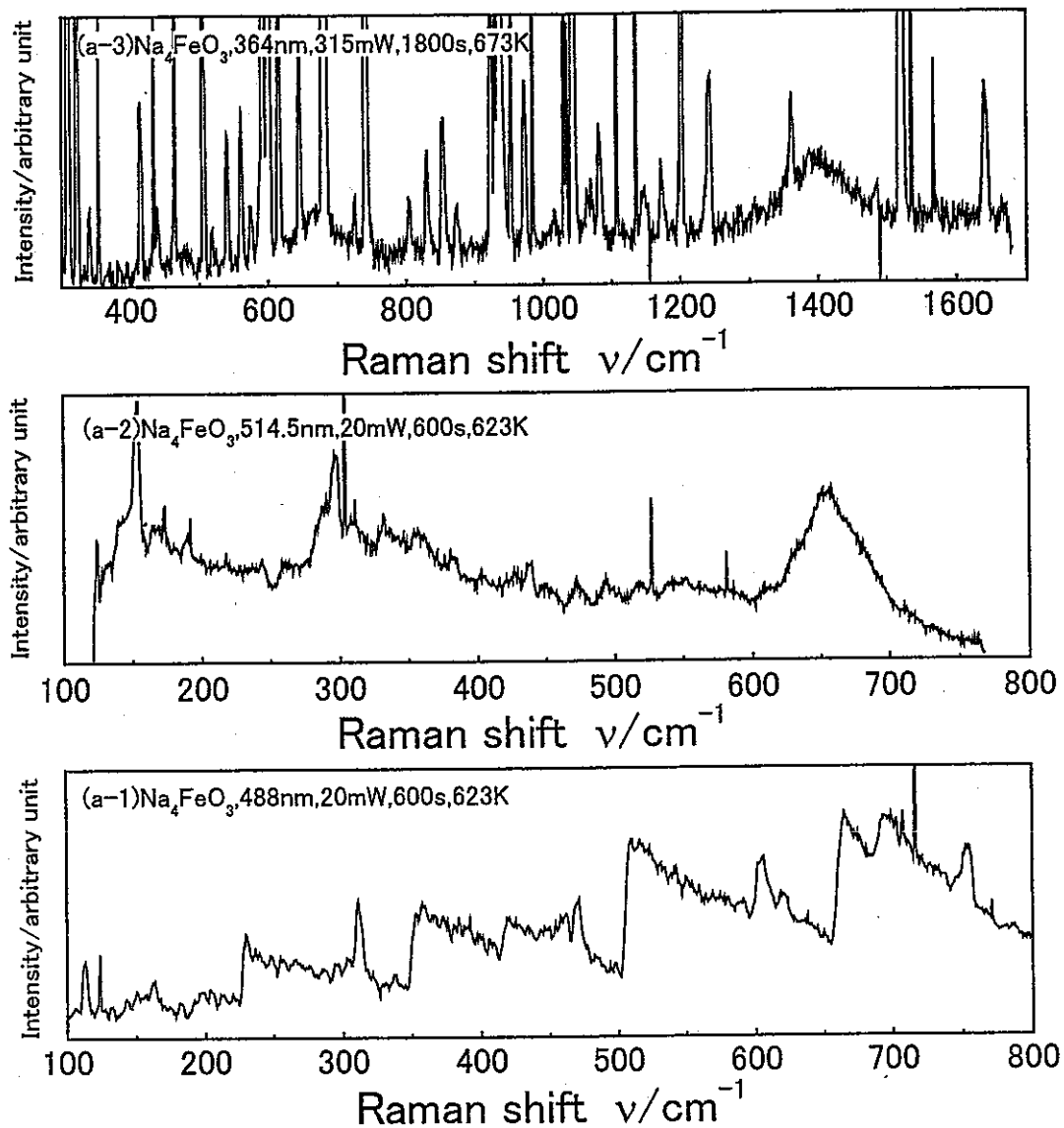


図 3.2.8 Na_4FeO_3 の高温でのスペクトルパターンの励起波長依存性

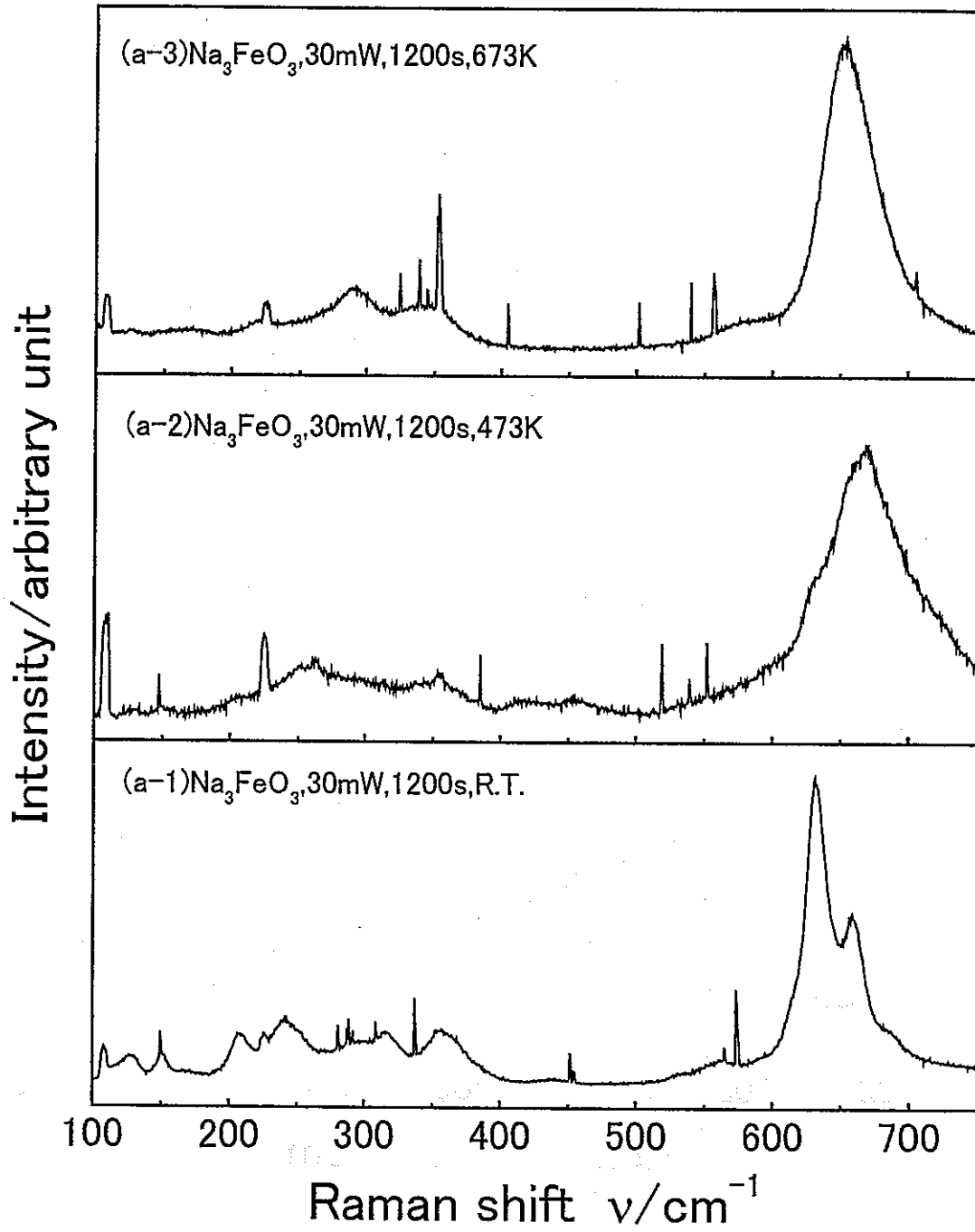


図 3.2.9(a) Na_3FeO_3 のラマンスペクトルの温度変化

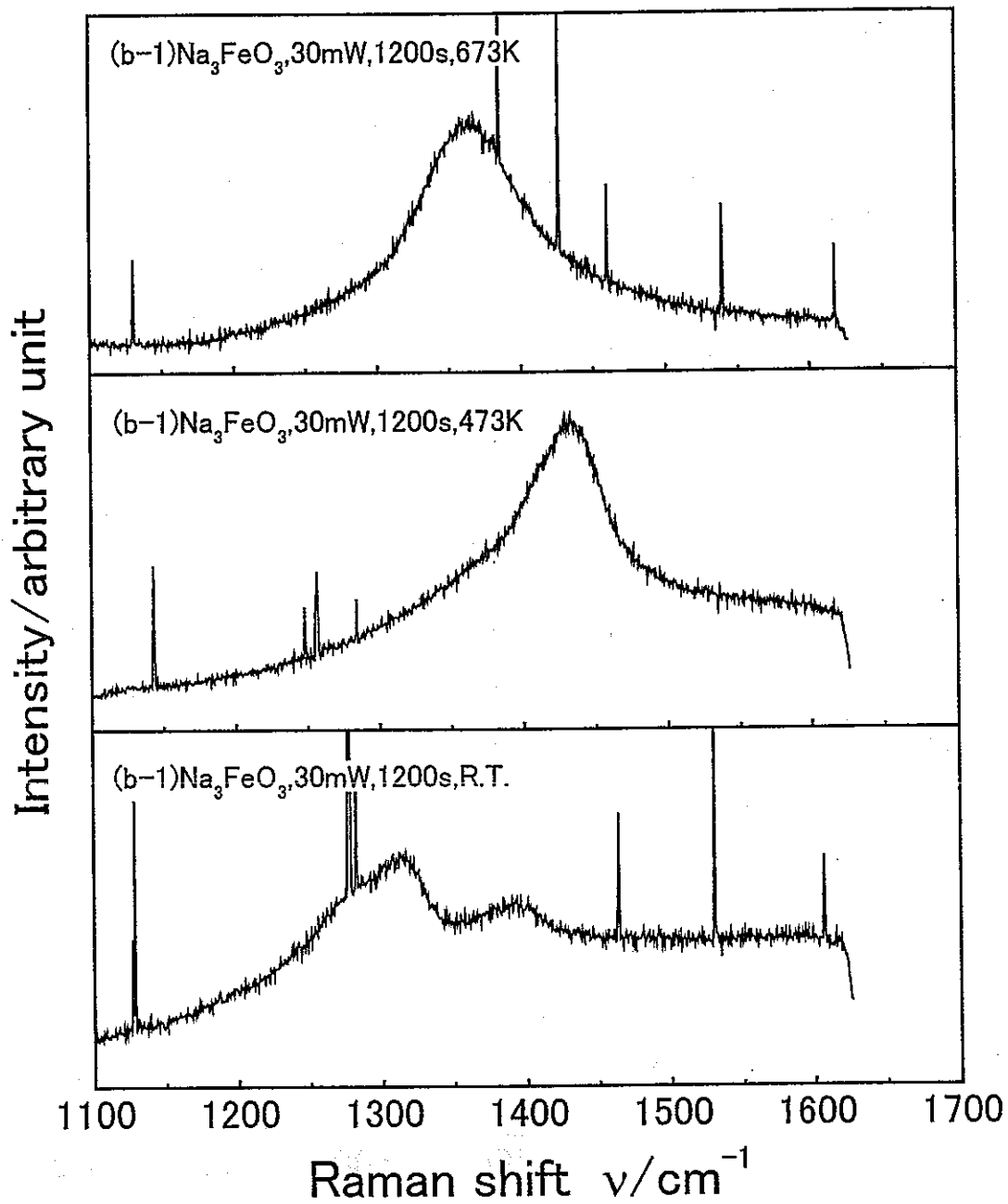


図 3.2.9(b) Na₃FeO₃ のラマンスペクトルの温度変化

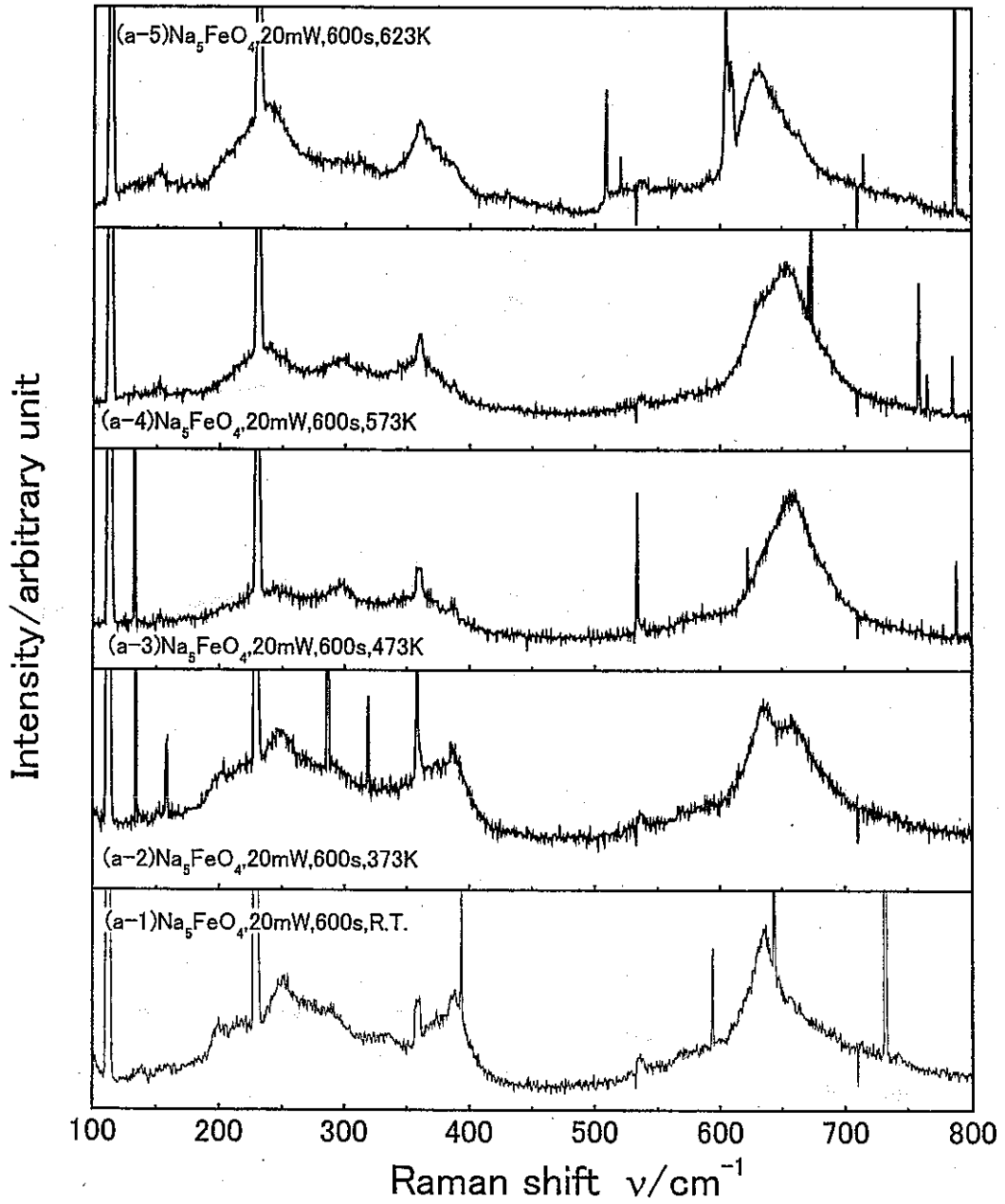


図 3.2.10(a) Na_5FeO_4 のラマンスペクトルの温度変化 ($100-800\text{cm}^{-1}$)

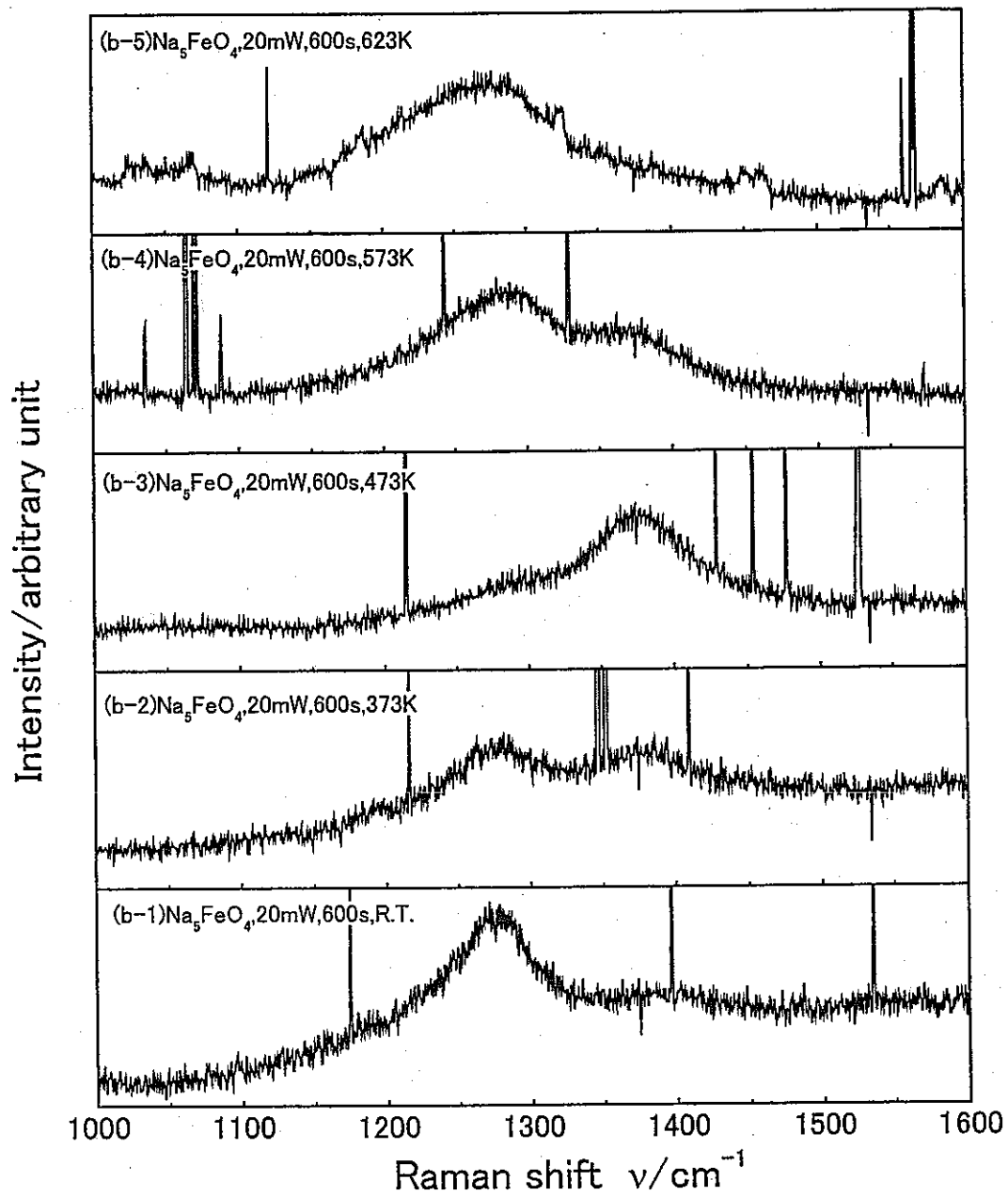


図 3.2.10(b) Na_5FeO_4 のラマンスペクトルの温度変化 ($1000-1600\text{cm}^{-1}$)

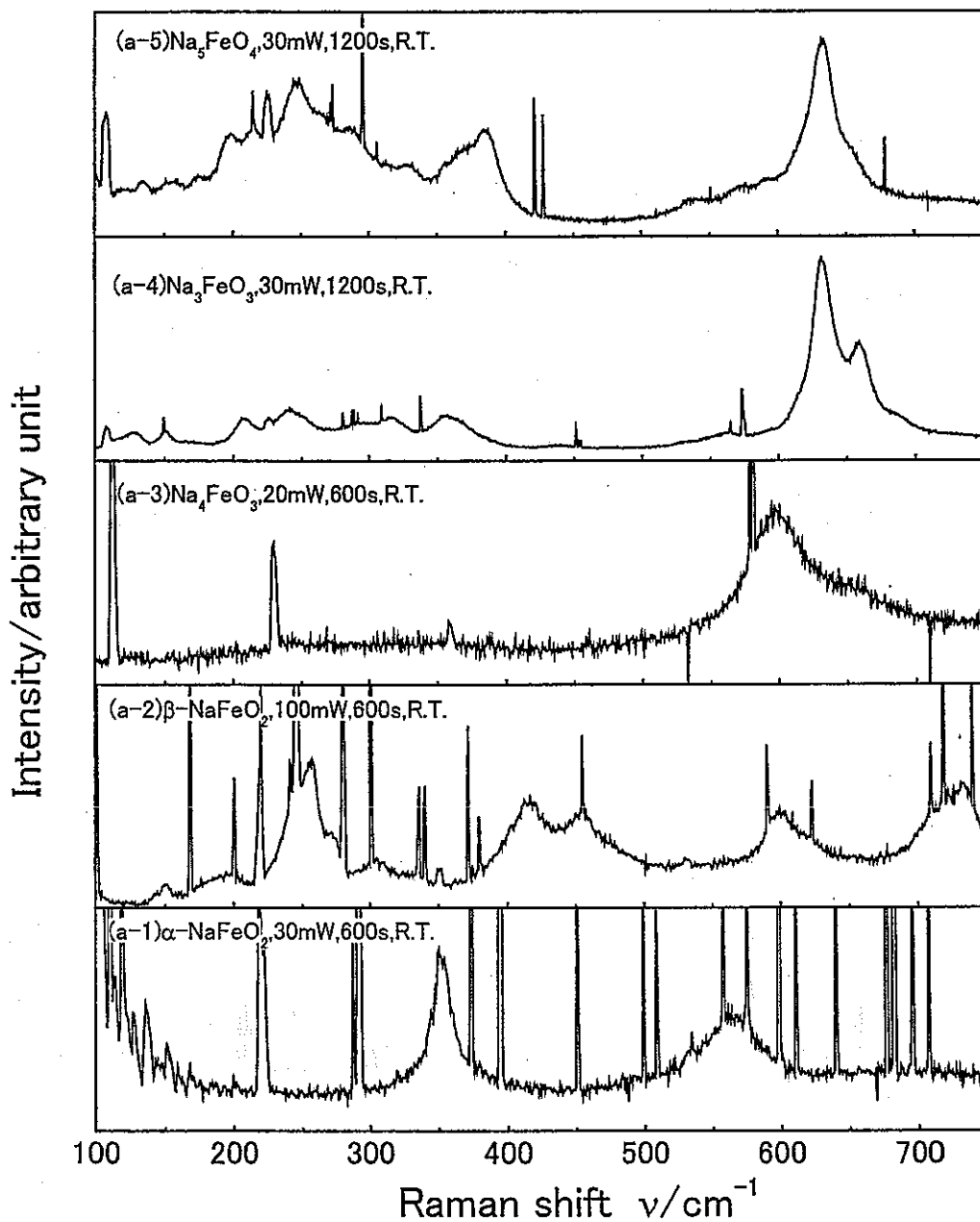


図 4.2.1(a) NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの比較 (100-750 cm^{-1})

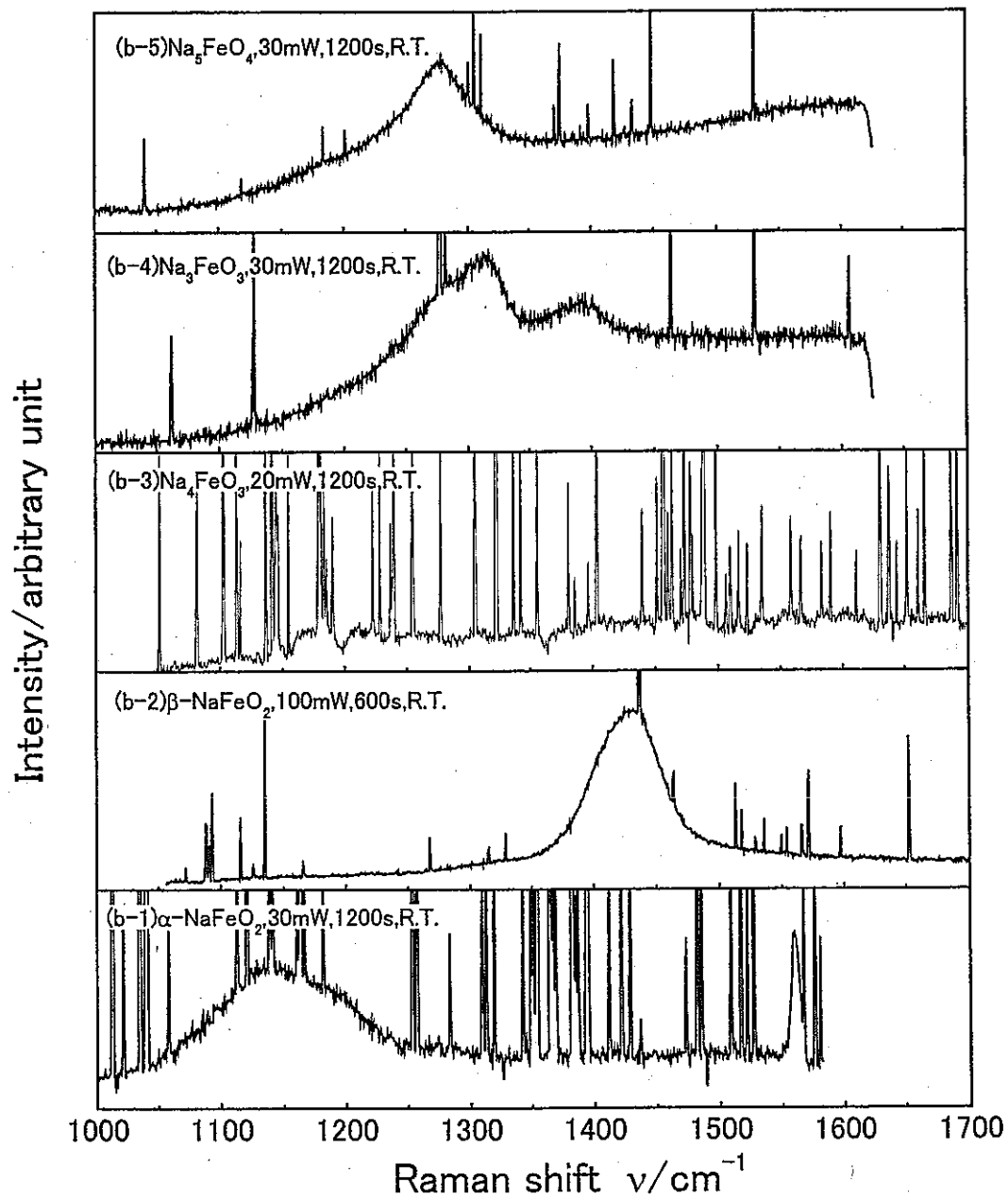


図 4.2.1(b) NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルの比較 (1000-1700 cm^{-1})