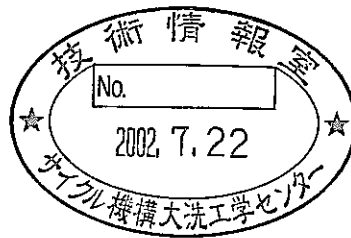


Na 化合物高温溶融体の化学種分析に関する基礎的研究  
(その2)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)



1999年3月

新潟大学大学院自然科学研究科  
工業技術院大阪工業技術研究所

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下さい。

〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 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

4-49Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194

Japan

© 核燃料サイクル開発機構 ( Japan Nuclear Cycle Development Institute ) 1999

# 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)

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

大鳥範和\*, 梅咲則正\*\*

## 要 旨

高速増殖原型炉「もんじゅ」の事故における漏えい Na の燃焼および腐食反応のメカニズムを調べるための直接的な手法として高温ラマン分光法と高温 X 線回折法の適用性と可能性を明らかにする目的で、一連の基本的な Na 酸化物、Fe 酸化物や NaFe 複合酸化物へ適用し結果を評価し、ラマンスペクトルについては特に注目される物質である  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と  $\beta\text{-NaFeO}_2$  について重点的に調べた。

坩堝型炉を用いた後方散乱の観測方法によるラマン分光測定の結果、 $\text{Na}_2\text{O}$  は 673K まで格子振動のスペクトルが観測でき、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  においては 873K まで過酸化物イオンが、773K まで不純物である超酸化物イオンのスペクトルが観測できることがわかった。適用できる温度限界について、 $\text{Na}_2\text{O}$  については結晶格子の乱れ、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  については試料の黒変色、あるいは分解などの面から検討された。特に、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  における色変化は色中心の発生のような電子状態の変化を示唆していると推測された。 $\beta\text{-NaFeO}_2$  について測定した結果、873K まで良い S/N 比で固有のスペクトルを観測でき、さらに高温でも本法の有用性が期待されるが、これ以上の温度では紫外線レーザーの使用が必要であることがわかった。

X線回折測定の結果、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、Fe 酸化物、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  について、室温ではいずれも JCPDS カードと良い一致が得られ、本法が目標とする 1073K 以上での高温においても個々の物質や相の判別法として有用であることが確認された。

以上の測定スペクトルや回折パターンは、実際の反応生成物である混合系への適用の際の参照利用に供する目的で、本報告書にデータ集として知見をまとめた。

---

本報告書は、新潟大学大学院自然科学研究科および工業技術院大阪工業技術研究所が核燃料サイクル開発機構の委託により実施した研究成果に関するものである。

機構担当部課室：大洗工学センター ナトリウム・安全工学試験部

機器・構造安全工学グループ 青砥紀身

\*新潟大学 大学院自然科学研究科 情報理工学専攻

\*\*工業技術院 大阪工業技術研究所 光機能材料部

A Basic Research on the Chemical Analysis of Sodium Compound Melts at High Temperature  
(No. 2)

Norikazu Ohtori\*

Norimasa Umesaki\*\*

### Abstract

High temperature Raman spectroscopy and X-ray diffraction technique were applied to a series of sodium oxides, iron oxides and sodium and iron double oxide from ambient to high temperature for the purpose of examining the usefulness of these methods for the *in situ* chemical analysis in corrosive environments at elevated temperature on the basis of the necessity for direct observations of chemical reactions between burning sodium and iron-base materials.

As a result of Raman scattering measurements at backscattering geometry using a furnace containing a crucible cell, an intense peak assignable to a lattice vibration was observed up to 673 K for Na<sub>2</sub>O, that to stretching mode of O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ion up to 873K, and that to stretching mode of O<sub>2</sub><sup>-</sup> ion up to 773K for Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The temperature range in which the method is applicable to the detection of these materials was discussed. As for Na<sub>2</sub>O, the structural change may limit the upper temperature, whereas, as to Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, the color change or the decomposition may limit it. The color change suggests the change of electronic structure such as generation of color center. The spectra for β-NaFeO<sub>2</sub> were clearly observed up to 873K, while the background caused by radiation at high temperature considerably increased. For higher temperature measurements, the present method will be hopeful, using an ultraviolet light source in order to reduce the background.

As a result of X-ray diffraction measurements, all the obtained patterns agreed well with JCPDS cards data, which shows that the method is useful for the chemical analysis of these materials at high temperature up to 1073K.

The obtained spectra and diffraction patterns are collected in this report in order to be available on the chemical analysis of more complex mixtures.

---

Work performed by Graduate School of Science and Technology, Niigata University and Osaka National Research Institute, AIST under contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute  
PNC Liaison: Structure Safety Engineering Group, Oarai Engineering Center

K. Aoto

\*Graduate School of Science and Technology, Niigata University

\*\*Osaka National Research Institute, AIST

## 目 次

|  |    |
|--|----|
| 1. 緒 言 .....   | 1  |
| 2. 実験方法 .....  | 3  |
| 2.1 ラマン分光実験 .....                                      | 3  |
| 2.2 X線回折実験 .....                                       | 4  |
| 3. 結果と考察.....  | 5  |
| 3.1 ラマン分光実験.....                                       | 5  |
| 3.1.1 Na 酸化物系のラマンスペクトル.....                            | 5  |
| 3.1.2 Fe 酸化物系のラマンスペクトル.....                            | 8  |
| 3.1.3 NaFe 複合酸化物系のラマンスペクトル.....                        | 11 |
| 3.2 X線回折実験 .....                                       | 12 |
| 3.2.1 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> の X 線回折パターン..... | 12 |
| 3.2.2 Fe 酸化物系の X 線回折パターン.....                          | 12 |
| 3.2.3 NaFe 複合酸化物系の X 線回折パターン.....                      | 13 |
| 4. 結 言 .....   | 14 |
| 参考文献 .....   | 16 |

## 図表 目次

|  |    |
|--|----|
| 表1 ラマン分光分析装置の仕様  | 18 |
| 表2 供試試薬  | 18 |
| 表3 ラマンスペクトル測定条件  | 19 |
| 図2. 1. 1 アルゴンイオンレーザーの自然放出線(488nm 基準)   | 20 |
| 図2. 1. 2 アルゴンイオンレーザーの自然放出線(514.5nm 基準)   | 21 |
| 図3. 1. 1 Na <sub>2</sub> O のラマンスペクトルの温度変化  | 22 |
| 図3. 1. 2 Na <sub>2</sub> O 中の O <sub>2</sub> <sup>-</sup> イオンのラマンスペクトルの温度変化              | 23 |
| 図3. 1. 3 Na <sub>2</sub> O 中の OH <sup>-</sup> イオンのラマンスペクトルの温度変化                          | 24 |
| 図3. 1. 4 Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> のラマンスペクトルの温度変化                                   | 25 |
| 図3. 1. 5 Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> のラマンスペクトルの温度変化                                   | 26 |
| 図3. 1. 6 Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 中の O <sub>2</sub> <sup>-</sup> イオンのラマンスペクトルの温度変化 | 27 |
| 図3. 1. 7 Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 中の OH <sup>-</sup> イオンのラマンスペクトルの温度変化             | 28 |
| 図3. 1. 8 NaOHのラマンスペクトルの温度変化  | 29 |
| 図3. 1. 9 NaOH中の CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> イオンのラマンスペクトルの温度変化                          | 30 |
| 図3. 1. 10 NaOH中の OH <sup>-</sup> イオンのラマンスペクトルの温度変化                                       | 31 |
| 図3. 1. 11 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> のラマンスペクトルの温度変化                                 | 32 |
| 図3. 1. 12 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> のラマンスペクトルの温度変化                                 | 33 |
| 図3. 1. 13 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のラマンスペクトルの温度変化                                | 34 |
| 図3. 1. 14 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のラマンスペクトルの温度変化                                | 35 |
| 図3. 1. 15 γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の室温でのラマンスペクトル                                 | 36 |
| 図3. 1. 16 γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を 1173K まで加熱冷却した後の室温でのラマンスペクトル                | 37 |
| 図3. 1. 17 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の室温でのラマンスペクトル                                   | 38 |
| 図3. 1. 18 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の室温でのラマンスペクトル                                   | 39 |
| 図3. 1. 19 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> の室温でのラマンスペクトル                                   | 40 |
| 図3. 1. 20 FeOの室温でのラマンスペクトル   | 41 |
| 図3. 1. 21 市販の β-NaFeO <sub>2</sub> のラマンスペクトルの温度変化  | 42 |
| 図3. 1. 22 市販の β-NaFeO <sub>2</sub> のラマンスペクトルの温度変化  | 43 |
| 図3. 1. 23 合成 β-NaFeO <sub>2</sub> のラマンスペクトルの温度変化   | 44 |
| 図3. 1. 24 合成 β-NaFeO <sub>2</sub> のラマンスペクトルの温度変化   | 45 |
| 図3. 2. 1 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> のX線回折パターンの温度変化                                  | 46 |
| 図3. 2. 2 α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のX線回折パターンの温度変化                                 | 47 |
| 図3. 2. 3 γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> のX線回折パターンの温度変化                                 | 48 |
| 図3. 2. 4 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> のX線回折パターンの温度変化                                   | 49 |
| 図3. 2. 5 FeO のX線回折パターンの温度変化  | 50 |
| 図3. 2. 6 市販の β-NaFeO <sub>2</sub> のX線回折パターンの温度変化   | 51 |
| 図3. 2. 7 合成 β-NaFeO <sub>2</sub> のX線回折パターンの温度変化  | 52 |

## 1. 緒 言

高速増殖原型炉「もんじゅ」における平成7年のナトリウム(Na)漏えい事故においては、漏えいした Na のうちかなりの量が環境中の酸素や水分と燃焼反応を起こし、その結果生じた燃焼熱による高温状態で Na の燃焼生成物が高い活性を得たために構造物が腐食を受けた、と推測される。

同事故後やそれを模した大規模な燃焼実験後の腐食生成物の詳細な分析の結果から、極めて高い活性状態での燃焼および腐食反応の描像が推察されている<sup>1)</sup>。しかしながら、原子力エネルギーの産業利用という高い安全性を求められるシステムにおいて今後も Na を冷却媒体として使用していくためには、より信頼性の高い高温下での直接的観測手法によってその描像を検証していくことが必要である。

本研究は、そのような直接的方法の一つとして発展しうる可能性の高い手法として主としてラマン分光法を用いて、高温下で腐食性化学種を検出しかつ腐食生成物を成分分析するための基礎を確立することを目的としている。具体的には、化学種分析は主として Na 酸化物などの腐食性物質の同定を、成分分析は鉄(Fe)酸化物や NaFe 複合酸化物などの腐食生成物の同定を目標としている。本研究の開始にあたってこれまでの高温下での同手法による研究例を調べた結果、強腐食性の熔融水酸化物や熔融炭酸塩などの Na 化合物についてのみ液滴による非接触の試料容器を用いた若干の適用例があるものの、その他の酸化物、過酸化物や超酸化物などにはほとんど例がなく、NaFe 複合酸化物などに至っては室温においても基礎的データの報告が不十分であることがわかった。

そこで平成9年度は、高温下における強腐食性溶融体に適用可能な試料容器を新規に設計製作し、Na 酸化物、Fe 酸化物、NaFe 複合酸化物のいくつかについて本手法を適用しその有用性を示した。またより確度の高い知見を得るための相補的な手段として高温下でX線回折法を適用し、相状態を直接特定することを試みた。

一般にラマン散乱光は微弱であるため、高温下では試料自体の黒体放射や電気炉からの輻

射がバックグラウンドとして顕著に影響しうることが知られている。輻射光は赤外線領域にピークをもつが、そのすそのがバックグラウンドとしてスペクトルに重畳し観測を阻害する。本法で採用した後方散乱の幾何配置は基本的に坩堝型セルを用いることが可能なため、石英ガラスなどの光学窓材を腐食性の強い物質に接触させる必要がないことが最大の利点であるが、一方で輻射の影響を比較的受けやすいことは否めない。そこで、今年度は本手法の適用範囲とその拡張に必要な改善点を明らかにする目的で、一連の基本的な Na 酸化物、Fe 酸化物や NaFe 複合酸化物について系統的で広範な温度範囲でラマンスペクトルおよびX線回折パターンの測定を行った。

基本的な物質とはいえ、本研究で扱った物質の多くは高温での詳細なスペクトルの変化や測定可能な温度範囲などが不明なものが多い。特に「もんじゅ」事故に関連して、腐食性物質として高温での挙動が注目される  $\text{Na}_2\text{O}_2$  や腐食生成物として重要な  $\beta\text{-NaFeO}_2$  などについて、本法の適用限界を重点的に議論した。室温でのスペクトルや回折パターンについてもこれらの物質群についてのまとまった記述が文献に見られないため、レビューする意味で個々の物質の構造との関連で過去の報告にある知見を簡潔にまとめた。このようなレビューは今後の研究展開の準備に必要であると思われる。また今後の計画として2元系以上の混合系へ発展させていくことを念頭に、混合系でのスペクトル観測の可能性を調べる目的で、市販の  $\text{Na}_2\text{O}$  に含まれる不純物である  $\text{Na}_2\text{O}_2$  などに注目して、これらの不純物のスペクトルについても積極的に測定を行った。なお、得られたスペクトルと回折パターンは化学種分析に際して参照利用できるようにデータ集として本報告書にまとめた。



## 2. 実験方法

### 2.1 ラマン分光実験

ラマン分光実験に用いた高温観測用耐真空ステンレス製試料容器は本研究の開始に当たって新規に開発された。試料容器を含めた装置全体の詳細は平成9年度の報告書に詳しい。以下に概要を示す。試料を励起する光源には COHERENT 社製 INNOVA 305 型(最大総出力5 W)のアルゴンイオンレーザーを、分光器に3重回折格子型の Jobin-Yvon 社製モデル T64000 を用いた。励起波長はスペクトル図に断りのない限り高温での輻射の影響を低減する目的で 488nm 線を用いた。また、検出器には 1024×256 個のピクセルからなる2次元CCDを用いた。

測定に用いた試料を以下では便宜上、Na 酸化物系、Fe 酸化物系、NaFe 複合酸化物系として3つのグループに分類して記述する。ここで Na 酸化物系は  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{NaOH}$  及び  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  からなる。Fe 酸化物系は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及び  $\text{FeO}$  からなる。Fe 酸化物はいずれも大気雰囲気下 873K 以上では  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  へ変態または変化するため、温度変化については  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のみ測定した。また NaFe 複合酸化物系としては  $\beta\text{-NaFeO}_2$  のみを含む。表1にラマン分光分析装置の仕様をまとめた。

表2に測定に供した試薬とその純度および製造会社名をまとめた。市販の  $\text{NaFeO}_2$  は相について明示されていなかったため、文献<sup>2)</sup>を参考に調製した試料とともに測定を行い、結果を比較した。すなわち、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  をそれぞれ乳鉢でよく粉碎した上で 1:1 のモル比で秤量後よく混合し、1173K で 20 時間焼成して  $\beta\text{-NaFeO}_2$  とした。また、製造会社によると  $\text{Na}_2\text{O}$  は不純物として数%の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を含み、同様に  $\text{NaOH}$  は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を含んでいると報告された。一方、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  における不純物についての報告は上記の化合物を含んでいなかったが、実際には  $\text{NaOH}$  と超酸化物  $\text{NaO}_2$  を含有していることがラマンスペクトルの測定結果から明らかになった。今後の計画として2元系以上の混合系へ発展させていくことを念頭に、混合系でのスペクトル観測の可能性を調べる目的で、これらの不純物のスペクトルにも積極的に注目して測定を行った。

試料は金属製の坩堝型セルに入れて、試料容器に格納された電気炉内に保持して測定に供

された。セル材質には、もっとも酸化力の強いとされる  $\text{Na}_2\text{O}_2$  に対して耐食性が良いとされる金属 Zr を用いた。吸湿性の試料については Ar ガスに置換したグローブボックス中にて試料容器内に装填した。セルが坩堝型であるため、散乱光の観測は上方からのレーザー光照射による後方散乱の幾何配置で行われた。

レーザーの出力強度は、通常 100mW とした。ただし、Fe 酸化物系ではレーザー光照射により相変化を誘起する可能性があることが指摘されている<sup>3)</sup>。本研究ではレーザー出力強度を変化させてスペクトルを比較した。露光時間は適当な信号対ノイズ比が得られるように散乱強度によって適宜決めた。表3に各スペクトルの測定条件をまとめた。

また、後方散乱の幾何配置ではしばしば気体レーザーの自然放出線であるいわゆるプラズマ線が相対的に強く観測されることがあり、試料からのラマン散乱強度が特に微弱な場合にはプラズマ線とラマンピークが区別しにくい場合がある。そこで判別が容易になるよう、図2. 1. 1と図2. 1. 2に 488nm と 514.5nm を基準とした場合のアルゴンイオンレーザーのプラズマ線の観測結果を示した。

## 2. 2 X線回折実験

X線回折実験に用いた装置の詳細もまた平成9年度の報告書に詳しい。以下に概要を示す。

X線源には Mo ターゲットを採用し、最大出力は 18kW である。本体はリガク製 TTRAX 試料水平型ゴニオメーターシステムで、回折されたX線の強度測定には CANBERRA 社製 GL0210R 型 Ge 半導体検出器 (SSD) を用いた。電気炉は Pt 線ヒーターを用い、均熱部を広めるため上部に補助ヒーターを付加している。

測定した試料は、炉内雰囲気が大気であるため Na 酸化物系としては  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のみ、Fe 酸化物系として  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及び FeO、また NaFe 複合酸化物系として  $\beta\text{-NaFeO}_2$  である。試料の製造会社名と純度は2. 1節の表1で示したそれらと同じである。試料セルには金属 Zr または Pt を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ラマン分光実験

##### 3.1.1 Na 酸化物系のラマンスペクトル

$\text{Na}_2\text{O}$  のラマンスペクトルの室温から 673K までの温度変化を図3. 1. 1に示す。 $\text{Na}_2\text{O}$  は単原子イオンからなり、逆蛍石型構造をとるとされる。したがって、 $220\text{cm}^{-1}$  付近の鋭く強いピークはこの逆蛍石型構造の格子振動に帰属できる。この測定結果から、温度の上昇とともに観測された格子振動のピークは徐々に拡幅していくが、673K まではラマンスペクトルが観測可能であることがわかった。ピークの拡幅化は格子の乱れを示していると考えられる。文献<sup>4),5)</sup>によると 673K 以上で金属ナトリウムと過酸化ナトリウムに分解するとされているが、本結果からは 673K でも明瞭な格子振動のピークが観測されており、 $\text{Na}_2\text{O}$  として格子を保持していると推測される。しかしながら、823K ではこのピークは観測されなかったことから、大きな格子の乱れや分解などが示唆された。

つぎに $\text{Na}_2\text{O}$ に含まれる不純物のラマンスペクトルについて述べる。不純物として含まれる過酸化イオン  $\text{O}_2^{2-}$ と水酸化物イオン  $\text{OH}^-$ のラマンスペクトルの温度変化を図3. 1. 2および3. 1. 3にそれぞれ示す。図3. 1. 5にも示すように  $700\text{cm}^{-1}$  から  $800\text{cm}^{-1}$  にいたるピークは  $\text{O}_2^{2-}$ イオンの伸縮振動モードに帰属され<sup>6)</sup>、後で述べる  $\text{Na}_2\text{O}_2$  中と同様に、 $\text{Na}_2\text{O}$  中でも 673K 以上で  $\text{O}_2^{2-}$ イオンの伸縮振動モードのピークが観測できることがわかった。一方、 $3600\text{cm}^{-1}$  付近のピークは  $\text{OH}^-$ イオンの伸縮振動モードに帰属され<sup>7)</sup>、773K まで観測できた。

$\text{Na}_2\text{O}_2$  のラマンスペクトルの室温から 873K までの温度変化を図3. 1. 4と図3. 1. 5に示す。室温から高温に至るまでにスペクトル形状にかなりの変化が認められるが、 $700\text{cm}^{-1}$  から  $800\text{cm}^{-1}$  にいたるピークはすべて  $\text{O}_2^{2-}$ イオンに帰属される。すなわち  $\text{O}_2^{2-}$ イオンは結晶格子中において、環境の異なる2つの位置をとりうるため、同じ  $\text{O}_2^{2-}$ イオンの伸縮振動でも周囲に配位するイオンの環境の差異により、受ける相互作用が異なることによって振動数がシフトすると説明されている<sup>6)</sup>。一方、図3. 1. 4に示した低波数領域では、673K と 773K の間で大きな変化が見られ結晶構造

の大きな乱れを示唆している。なお、すべての温度で観測されている  $100\text{cm}^{-1}$  や  $220\text{cm}^{-1}$  の鋭いピークはプラズマ線によるものである。 $\text{Na}_2\text{O}_2$  は室温では淡黄色を呈しているが  $573\text{K}$  付近から変色し始め、さらに高温では黒化して可視域のレーザー光を透過しないことが推察された。この色の変化は温度に関して外見上可逆的であり、室温に戻すと元の淡黄色に戻ることも明らかとなった。このことは何らかの電子状態の変化を示唆しているものと推測される。同様の現象は超酸化カリウム  $\text{KO}_2$  でも認められたが広く認識されておらず、原因についてはまだ明らかにされていない。黒変することは励起するレーザー光の透過性の観点から、過酸化イオンや超酸化イオンを高温で観測するには可視域の波長が適当ではないことを示唆するが、本実験結果から  $\text{Na}_2\text{O}_2$  中での  $\text{O}_2^{2-}$  イオンは  $773\text{K}$  まで観測できることがわかった。

$773\text{K}$  を超える温度で過酸化イオンのピークを観測できなかった理由として過酸化イオンの分解や構造の変化、または試料の色が黒変するためレーザーが透過しにくいことが挙げられる。酸素計を備えたグローブボックス中での取り扱いの経験から、不活性ガス雰囲気下で  $\text{Na}_2\text{O}_2$  は温度上昇と共に分解して酸素ガスを放出することがわかっている。この反応は  $900\text{K}$  程度まではそれほど激しいものではない。黒変化の原因は分解に伴う金属ナトリウムの生成により形成される  $\text{Na-Na}_2\text{O}_2$  系における色中心の生成の可能性などが推察される。この原因については今後さらに電子状態に関する知見を得る観点から、まず光吸収スペクトルの測定による定量的な評価が望まれる。温度上昇による試料の変色は見かけ上は可逆的であるが、分解を伴うとすると構造的には不可逆的变化である。しかし、 $973\text{K}$  まで昇温した状態で過酸化イオンのピークが観測されなくなった試料を冷却したところ再びピークが観測されたという事実を考慮すると、分解反応は  $900\text{K}$  以下では比較的ゆっくりと進行すると考えられる。一方、励起レーザー光の透過性の観点からは、使用するレーザー波長の変更も今後検討されるべきであると思われる。

つぎに  $\text{Na}_2\text{O}_2$  に含まれる不純物のラマンスペクトルについて述べる。一般に市販の過酸化ナトリウムは  $10\%$  程度の超酸化物を含むとされている<sup>8)</sup>。図3. 1. 5中に見られる  $1140\text{cm}^{-1}$  のピークは過去に報告されている  $\text{KO}_2$  のスペクトルから超酸化イオン  $\text{O}_2^-$  の伸縮振動に帰属される。図3. 1. 6に同じく  $1140\text{cm}^{-1}$  の  $\text{O}_2^-$  イオンのピーク強度と形状の変化に注目した室温から  $873\text{K}$  まで

のスペクトルの温度変化を示す。この結果から少なくとも  $O_2^-$  イオンは 773K までは安定であることが示された。また図3. 1. 5から、室温から 673K までは  $O_2^{2-}$  イオンのピークは  $O_2^-$  イオンのそれより圧倒的に強いものに対して、773K では同程度であることがわかる。このことから直ちに定量的な結論をすることはできないが、高温では両者の存在比が変化していることが示唆される。

$Na_2O_2$  中の不純物である OH<sup>-</sup> イオンのラマンスペクトルの室温から 873K までの温度変化を、図3. 1. 3に示した  $Na_2O$  中の OH<sup>-</sup> イオンの場合と同様に図3. 1. 7に示す。昇温に伴い 473K と 673K の間でピークシフトと半値幅の拡幅化が見られるが、これは図3. 1. 3に示したように  $Na_2O$  中の不純物としての OH<sup>-</sup> イオンのピークについても同様であった。さらに図3. 1. 10に示すように、純粋な NaOH においても 573K 付近で同様のピークシフトと拡幅化が見られる。これらの変化は融解あるいは融点直下の相転移による配向のランダム化 (inhomogeneous broadening) によるものと考えられる<sup>7)</sup>。このことから推測して、 $Na_2O_2$  中や  $Na_2O$  中においても格子中で OH<sup>-</sup> イオンの配向がランダム化することによる現象と解釈される。

NaOH のラマンスペクトルの室温から 773K までの温度変化を図3. 1. 8と図3. 1. 10に示す。図3. 1. 8では上で述べた図3. 1. 10の変化と同様に、573K で格子振動によるピークが消失しており構造の乱れを示唆している。なお、573K 以上の温度で観測されている  $100cm^{-1}$  や  $220cm^{-1}$  の鋭いピークはプラズマ線によるものである。図3. 1. 9には NaOH 中に含まれる不純物の炭酸イオン  $CO_3^{2-}$  の全対称伸縮振動モードのラマンスペクトルの室温から 773K までの温度変化を示す。融点付近で最もピークが明瞭であったのは、NaOH の融解に伴い液面に  $Na_2CO_3$  が不溶物として存在しているため強く観測され、さらに高温ではそれらが溶解するため減衰した結果と解釈される。

$Na_2CO_3$  のラマンスペクトルの室温から 1073K までの温度変化を図3. 1. 11と図3. 1. 12に示す。炭酸イオンの全対称伸縮モードに帰属される  $1080cm^{-1}$  付近の鋭く強いピークがその特徴であり、昇温に伴い徐々に低波数側にシフトおよび拡幅化しているが、1073K にいたるまで極めて安定なスペクトルを示している。また格子振動による低波数ピークは融点以下で消失することがわかり、このことは構造の乱れを示唆している。なお、すべての温度で観測されている  $100cm^{-1}$  や

$220\text{cm}^{-1}$  の鋭いピークはプラズマ線によるものである。1073K では輻射によるバックグラウンドの増大が認められるが、炭酸イオンのピークは紫外線レーザーによればさらに高温まで観測が可能であると考えられる。

### 3. 1. 2 Fe 酸化物系のラマンスペクトル

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ヘマタイト) のラマンスペクトルの室温から 673K までの温度変化を図3. 1. 13と図3. 1. 14に示す。ここでレーザー出力は 100mW とした。220, 285, 405, 495 および  $605\text{cm}^{-1}$  に比較的鋭いピークが、また  $1305\text{cm}^{-1}$  には幅広なピークが観測された。レーザー出力を 5 および 20mW とした測定の結果は基本的に図3. 1. 13と同様であった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は酸化物イオンが六方最密充填 (*hcp*) 配列を形成するとされている<sup>9)</sup>。*hcp* 配列内には二種類の環境をもつ空隙があり、一つは4個の酸化物イオンに囲まれた四面体型空隙で、もう一つは8個の酸化物イオンに囲まれた八面体型空隙である。後者は酸化物イオンの数と等しく存在し、前者はその2倍存在する。 $\text{Fe}^{3+}$  イオンはその八面体型空隙に存在し、全八面体型空隙の  $2/3$  を占めている。この結晶構造は三方晶系点群  $D_{3d}^6$  空間群  $R3c$  に属し<sup>10)</sup>、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と同じでコランダム型とよばれている。この結晶構造に対するラマン活性なフォノンモードは7つ報告されており<sup>11)</sup>、2つの  $A_{1g}$  モード (225 および  $498\text{cm}^{-1}$ ) と5つの  $E_g$  モード (247, 293, 299, 412 および  $613\text{cm}^{-1}$ ) からなる。しかし、図2. 1. 1に示すように  $220\text{cm}^{-1}$  のピークにプラズマ線が重畳していると考えられる。その他に  $1320\text{cm}^{-1}$  にもピークが報告されており、これは2個のマグノンによる散乱とする説<sup>12)</sup>とラマン不活性なフォノンモードの倍音とする説<sup>13)</sup>がある。本測定結果は  $300\text{cm}^{-1}$  付近の2本のピークの重なりが分解できていないことを除けば、以上の報告例と概ね誤差範囲内程度で良い一致を示している。これまでのところ、スペクトルは 673K までは観測できたが、それより高い温度でピークは認められなかった。室温から 673K までスペクトルの変化は見られなかったことは、大気雰囲気下でこの組成において  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  が安定な相であることから妥当である。一方、それ以上の温度でスペクトルを観測できなかったことは、構造の乱れによる散乱強度の低下やバックグラウンドとの相対的な強度差によるものと考えられる。なお、照射レーザー出力を高くすると、247 および  $498\text{cm}^{-1}$  のピ

ークが減衰し、また他のピークはすべて低波数側へシフトする傾向が認められた。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のラマン散乱強度は、他の Fe 酸化物と比較するとやや強いが、過酸化物イオンなどの多原子イオンの散乱強度と比較すると圧倒的に弱い。したがってその結果として図3. 1. 14からも明らかなように、673K においても輻射光によるバックグラウンドの相対的な増大が認められる。このバックグラウンドの回避には紫外線レーザーの使用が有効であると考えられる。

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (マグヘマイト) の室温でレーザー出力を 15mW としたときのラマンスペクトルを図3. 1. 15に示す。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  とは異なり 340, 380, 500, 680-700 および  $1400\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ幅広なピークが観測された。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は酸化物イオンが立方最密充填 (*ccp*) 配列を形成するとされている<sup>9)</sup>。*ccp* 配列内の空隙の種類とその数は *hcp* と同じである。 $\text{Fe}^{3+}$  イオンはスピネル型単位格子中の 8 個の四面体型空隙と 16 個の八面体型空隙の計 24 個の空隙に統計的に 21. 5 個分布するとされている。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は正方晶系点群  $D_4$  空間群  $P4_32_12$  に属するとされる。Faria ら<sup>3)</sup>によると  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に対するラマン活性なフォノンモードは充分には調べられていないようであるが、一方で彼らは 350, 500 および  $700\text{cm}^{-1}$  付近の 3 つのピークはこの物質に特有のピークであると指摘している。図3. 1. 15に示したスペクトルは Faria らの結果<sup>3)</sup>とおおむね良く一致している。一方、図3. 1. 16に  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を 1173K まで加熱して冷却した試料の室温でのラマンスペクトルを示す。これは明らかに図3. 1. 13と図3. 1. 14に示した  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のラマンスペクトルと良く一致している。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は 873K 以上で  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に非可逆的に変態することが知られており、図3. 1. 16はその結果と解釈される。また、次に詳述する  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と同様に、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  においてもレーザー出力を 15mW から 50mW に上げて測定した場合にも  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と同様のスペクトルが得られることがわかった。50mW 以上での測定後、試料のレーザー照射部位は目視による外観上の変色が認められた。

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  (マグネタイト) の室温でレーザー出力を 5mW としたときのラマンスペクトルを図3. 1. 17に示す。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  や  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と異なり、300, 550 および  $670\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ極微弱、微弱、および比較的少し強いピークが観測されただけで、それ以上の領域では観測されなかった。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は酸化物イオンが *ccp* 配列を形成するとされている<sup>9)</sup>。鉄イオンは逆スピネル型単位格子中の 8 個

の四面体型空隙と16個の八面体型空隙の計24個の空隙を占めるが、八面体型空隙中の8個は二価イオンで、その他16個は三価であるとされている。この結晶構造は立方晶系点群 $O_h^7$ 空間群 $Fd\bar{3}m$ に属し、ラマン活性なフォノンモードは5つ報告されており<sup>14)</sup>、1つの $A_{1g}$ モードと1つの $E_g$ モードおよび3つの $T_{2g}$ モードからなる。これまで多くの研究者によって測定結果が報告されているが、それにはいくつかの不一致が認められ、その原因は照射レーザーによる構造変化の有無によるとの指摘がある<sup>3)</sup>。一方、図3. 1. 18と図3. 1. 19に示すように、レーザー出力を5mWから15mWあるいは50mWに上げると、それぞれ $\gamma$ - $Fe_2O_3$ あるいは $\alpha$ - $Fe_2O_3$ とほぼ同様のスペクトルが得られることがわかった。 $Fe_3O_4$ を酸化すると $\gamma$ - $Fe_2O_3$ になり、逆に真空中で $\gamma$ - $Fe_2O_3$ を523Kで加熱すると $Fe_3O_4$ を生じるとされている。また先に述べたように $\gamma$ - $Fe_2O_3$ は873Kで $\alpha$ - $Fe_2O_3$ へ相転移する。これらのことから、照射レーザー出力強度による図3. 1. 17から図3. 1. 19への変化は上記の酸化と相転移がレーザー照射により誘起された、すなわち $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma$ - $Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$ - $Fe_2O_3$ の順に変化が進んだものと考えられる。50mW以上での測定後、試料のレーザー照射部位は目視による外観上の変色が認められた。

$FeO$ (ウスタイト)の室温でレーザー出力を15mWとしたときのラマンスペクトルを図3. 1. 20に示す。 $FeO$ は酸化物イオンが $ccp$ 配列を形成し、 $Fe^{2+}$ イオンは岩塩(NaCl)型単位格子中のすべての八面体型空隙を占めるが、大気圧下では鉄が欠損した不定比化合物 $Fe_{1-x}O(x < 0.04)$ を形成し、欠損した $Fe^{2+}$ の分の電荷を補うべく他の $Fe^{2+}$ が $Fe^{3+}$ として存在するとされる<sup>9)</sup>。岩塩型構造は立方晶系点群 $O_h$ 空間群 $Fm\bar{3}m$ に属するが、この結晶構造に対する因子群解析によると1次のオーダーのラマン活性なモードは存在しない。したがって図3. 1. 20に観測された $660\text{cm}^{-1}$ のピークは不純物によるものと推測される。図3. 1. 20は図3. 1. 17の $Fe_3O_4$ のスペクトルとほぼ同様であることと、空气中で $FeO$ は $Fe_3O_4$ へ徐々に酸化されること<sup>4)</sup>を考慮すると、サンプル調製終了までに $Fe_3O_4$ へ酸化されたか、あるいはレーザー照射により酸化が促進されたものと考えられる。Fariaら<sup>3)</sup>は後者の可能性を指摘している。レーザー出力を100mWに上げると $Fe_3O_4$ が $\alpha$ - $Fe_2O_3$ に酸化されたと解釈した図3. 1. 19と同様のスペクトルが得られた。すなわち $FeO \rightarrow Fe_3O_4 (\rightarrow \gamma$ - $Fe_2O_3) \rightarrow \alpha$ - $Fe_2O_3$ の順に酸化が進んだものと考えられる。以上の観測結果はすべ



て Faria らの結果<sup>3)</sup>と良い一致を示している。FeO は黒色のため目視による外観上の変化は不明であった。

### 3. 1. 3 NaFe 複合酸化物系のラマンスペクトル

図3. 1. 21と図3. 1. 22に市販の NaFeO<sub>2</sub>、図3. 1. 23と図3. 1. 24に文献<sup>2)</sup>にしたがって合成した β-NaFeO<sub>2</sub> のラマンスペクトルの室温から 873K までの温度変化をそれぞれ示す。両者のスペクトルがよく一致していることから市販の NaFeO<sub>2</sub> は β 型であると判別した。260, 305, 415, 455, 600, 735 および 1430cm<sup>-1</sup> にピークが観測された。さらに 260 cm<sup>-1</sup> のピークの両肩および 735 cm<sup>-1</sup> のピークの左肩にそれぞれピークが認められる。β-NaFeO<sub>2</sub> は酸化物イオンが hcp 配列を形成するとされている<sup>2)</sup>。Na<sup>+</sup>イオンと Fe<sup>3+</sup>イオンはそれぞれが四面体型空隙の半数ずつを占めている。結晶構造は斜方晶系点群 D<sub>2h</sub> 空間群 Pnam に属し、単位胞中には Na および Fe イオンを各4個、酸化物イオンを8個含むとされている<sup>15)</sup>。これまでのところ β-NaFeO<sub>2</sub> の結晶構造に対するラマン分光法による研究例は文献検索の結果1件見いだされたが、ラマン活性モードについての詳細な報告は見あたらない。このスペクトルを Fe 酸化物系のスペクトルと比較すると、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれとパターンの類似が認められる。しかし、β-NaFeO<sub>2</sub> と α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の構造における類似点は、共に酸化物イオンが hcp 配列を形成することだけで、陽イオンについては前者が四面体型空隙のみ、後者が八面体型空隙のみを占める点ではむしろ対照的で、結晶構造の対称性も異なっている。

スペクトルは 473K と 673K の間で 415cm<sup>-1</sup> と 455cm<sup>-1</sup> のピークが拡幅化によると思われる統合を示している以外に大きな変化は見られない。このことは、β 相の高温での安定性から期待された結果であるが、873K までの温度でスペクトルが明瞭に観測できたことは本法の可能性を示す結果である。なお、すべての温度で観測されている 100cm<sup>-1</sup> や 220cm<sup>-1</sup> の鋭いピークはプラズマ線によるものである。一方、873K での測定結果から明らかなように輻射光によるバックグラウンドの重畳が認められる。この温度以上でも十分なラマン散乱強度が期待されるが、ラマンスペクトルの観測にはバックグラウンドを回避するために紫外線レーザーの使用が不可欠である。

### 3. 2 X線回折実験

#### 3. 2. 1 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の X線回折パターン

図3. 2. 1に $\text{Na}_2\text{CO}_3$ のX線回折パターンの室温から973Kまでの温度変化を示す。773Kと873Kの間で回折パターンの大きな変化が見られ、またその変化は可逆的であった。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の室温での結晶構造は $\gamma$ 相とよばれ、歪んだ単斜晶で空間群 $C2/m$ に属するとされている<sup>16)</sup>。 $\gamma$ 相は室温から昇温していくと633Kで $b$ 軸方向における原子の変位のゆらぎによる転移がおこり、これは $\beta$ 相とよばれている<sup>17)</sup>。さらに763Kでは六方晶系に属する $\alpha$ 相へ転移するとされる<sup>18)</sup>。本実験結果は $\beta$ 相から $\alpha$ 相への結晶構造の変化を反映したものと考えられる。本結果で得られた低温相と高温相の回折パターンはJCPDSカード(それぞれNo. 191130とNo. 250815; 共に信頼性マーク: 'i')と対応することが確認された。

#### 3. 2. 2 Fe 酸化物系の X線回折パターン

図3. 2. 2に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のX線回折パターンの室温から1173Kまでの温度変化を示す。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造はコランダム型で、酸化鉄としては大気雰囲気では室温から873K以上において安定であるが、融点とされる1843Kに至るまでに分解して $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に変化するとされている<sup>4)</sup>。本実験結果からも室温から1173Kに至るまで回折パターンの変化は見られずこの温度領域で安定であることが示された。得られた回折パターンはJCPDSカード(No. 330664; 信頼性マーク: '\*\*')との対応が確認された。

図3. 2. 3に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のX線回折パターンの室温から1173Kまでの温度変化を示す。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の結晶構造はスピネル型であるが、873K以上で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に非可逆的に相転移するとされている。本実験結果もそれに対応して、773Kまでは室温と同じ回折パターンであったが873Kでは変化が見られ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のそれとほぼ同一になった。これはラマン分光実験の結果とも対応している。室温での回折パターンはJCPDSカード(No. 251402; 信頼性マーク: 'i')との対応が確認された。

図3. 2. 4に $\text{Fe}_3\text{O}_4$ のX線回折パターンの室温から973Kまでの温度変化を示す。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の結

晶構造は逆スピネル構造とされている。室温から 573K までの回折パターンには変化がないが、大気中 773K では図3. 2. 2の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  とほぼ同一のパターンを示した。室温での回折パターンは JCPDS カード (No. 190629; 信頼性マーク: '\*') との対応が確認された。

図3. 2. 5に FeO の X 線回折パターンの室温から 1173K までの温度変化を示す。FeO の結晶構造は岩塩型とされる。573K での回折パターンは室温と比較して若干異なるもののほぼ同様であるが、773K ではかなりの変化が認められる。1173K での回折パターンが  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  とほぼ同一のパターンであることを考えると、773K と 973K での回折パターンは FeO から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への過渡的な構造を示唆している。その構造の温度変化は  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と考えられるが、773K と 973K での回折パターンはそのいずれかの純粋状態のそれと完全には一致していない。773K の回折パターンは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の存在を強く示唆しているが、図3. 2. 4の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  についての回折パターンでは 773K で  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  への変化が示されている。室温での回折パターンは JCPDS カード (No. 60615; 信頼性マーク: 'i') との対応が確認された。

### 3. 2. 3 NaFe 複合酸化物系の X 線回折パターン

図3. 2. 6に市販の  $\text{NaFeO}_2$ 、図3. 2. 7に文献<sup>2)</sup>にしたがって合成した  $\beta\text{-NaFeO}_2$  のそれぞれ X 線回折パターンの室温から 1173K までの温度変化を示す。両者の結果は良く一致している。既に述べたようにラマン分光実験の結果においても両者は良く一致していた。また、 $\beta$  型であることは JCPDS カード (No. 130521; 信頼性マーク: なし) との対応によって確認された。 $\beta\text{-NaFeO}_2$  の結晶構造<sup>15)</sup>は斜方晶系に属し、点群  $D_{2h}$ 、空間群  $Pnam$  で指定される。単位胞中には Na および Fe イオンを各4個、酸化物イオンを8個含むとされる。得られた回折パターンにはいずれも温度依存性は認められなかった。Na-Fe-O 系の相図<sup>19)</sup>によると 1033K 以下で  $\alpha$  相、それ以上で  $\beta$  相が存在するが、 $\alpha$  相から  $\beta$  相への変態は非可逆的であるとされている<sup>2)</sup>。本研究で合成した  $\beta\text{-NaFeO}_2$  は 1073K で焼成されていることから、この結果は妥当である。また逆に市販の  $\text{NaFeO}_2$  については 1033K 以上で焼成されていると考えられる。

## 4. 結 言

高速増殖原型炉「もんじゅ」の事故における漏えい Na の燃焼および腐食反応のメカニズムを調べるための直接的手法として高温ラマン分光法と高温 X 線回折法の適用性と可能性を明らかにする目的で、Na 酸化物、Fe 酸化物や NaFe 複合酸化物へ適用し結果を評価した。

まずラマン分光法の結果と考察に関して以下にまとめる。Na 酸化物系では  $\text{Na}_2\text{O}$  は 673K まで格子振動のスペクトルが観測でき、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  においては 873K まで過酸化物イオンが、773K まで不純物である超酸化物イオンのスペクトルが観測できることがわかった。また、水酸化物イオンのスペクトルは  $\text{Na}_2\text{O}$  や  $\text{Na}_2\text{O}_2$  中では不純物として 773K まで、NaOH 中でも 773K まで観測できることがわかった。一方、炭酸イオンのスペクトルは、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中で 1073K まで安定に観測できた。適用できる温度限界について、 $\text{Na}_2\text{O}$  については結晶格子の分解、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  については試料の黒変化、あるいは分解などの面から検討された。その結果、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  に関しては励起レーザー波長の変更による改善が示唆され、また光吸収スペクトルの測定による吸収波長に関する知見の必要性が指摘された。一方、一般的に短波長レーザーの使用によって高温域まで輻射の影響を回避できることから、炭酸イオンなどに関しては紫外線レーザーによるより高温域での観測の可能性が示唆された。Fe 酸化物系では、固有の結晶構造に基づく複雑なスペクトルがそれぞれ観測されたが、過去の報告と良い一致が得られ、本法が妥当であることが示された。しかしながらいずれの Fe 酸化物においてもラマン散乱強度はかなり微弱であり、レーザー光によっても容易に  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に変化することがわかった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に関しても散乱強度は弱く、673K 以上でも高温による輻射の影響があることがわかった。これは紫外線レーザーの使用によりかなり回避できると期待される。NaFe 複合酸化物では、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  について測定した結果、873K まで  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  よりも良い S/N 比で固有のスペクトルを観測でき、さらに高温でも本法の有用性が期待されるが、873K では高温による輻射の影響が強く現れており、これ以上の温度では紫外線レーザーの使用が必要であることがわかった。

X線回折法の結果と考察に関して以下にまとめる。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、Fe 酸化物、 $\beta\text{-NaFeO}_2$  について

測定した結果、室温ではいずれも JCPDS カードと良い一致が得られた。1173K までの測定の結果、予想された相変態や酸化反応による結晶構造の変化が確認された。大気雰囲気下では、873K 以上でいずれの Fe 酸化物も  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に変化することが確認された。以上の結果から本法が目標とする 1073K 以上での高温においても個々の物質や相の判別法として有用であることが確認された。

以上の測定結果については、実際の反応生成物のようなより複雑な系への適用の際に参照データとしての利用に供する目的で、上記の基本的物質のスペクトルや回折パターンを本報告書においてデータ集として整理し、各物質の構造に関する過去の知見をまとめた。

今後は本研究結果を基礎として本法の *in situ* での適用の可能性を開く目的で、まず紫外線レーザーの導入によるさらに高温域への適用範囲の拡張や  $\text{Na}_2\text{O}_2$  に対する光吸収スペクトルの測定による黒化現象の定量的評価を経て、さらに NaOH 溶媒中での二成分以上の混合系および  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{FeO}_3$  や金属 Na 共存下でのスペクトル測定などより現実の Na 漏えい時の腐食環境に近い系への適用、と順次の展開が期待される。

## 参考文献

- 1) 伊藤和元, 山口彰, 和田雄作, 岩田耕司, 森下正樹, 三宅収, 青砥紀身, 岡林邦夫, 柴公倫, 安濃田良成, 松岡三郎, 「もんじゅ」ナトリウム漏えい事故に関する技術報告: 日本原子力学会誌, Vol. 39, No. 9, pp. 704~732 (1997)
- 2) 武田保雄, 無機化合物, 実験化学講座16:4版, 日本化学会編, 丸善, 東京, pp. 331~333 (1993)
- 3) D. L. A. de Faria, S. V. Silva, M. T. de Oliveira, Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides: J. Raman Spectrosc., Vol. 28, pp.873~878(1997)
- 4) 理化学辞典:5版, 岩波書店, 東京 (1998)
- 5) 化学辞典, 東京化学同人, 東京 (1994)
- 6) J. C. Evans, The Peroxide-ion Fundamental Frequency: Chem. Comm., pp. 682~683 (1969)
- 7) N. Ohtori, S. Okazaki and I. Okada, Cation Dependence of the Vibrational and Rotational Relaxation of OH<sup>-</sup> 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)
- 8) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry: 6<sup>th</sup> edition, John Wiley & Sons, New York, p. 459 (1999)
- 9) A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry: 5<sup>th</sup> edition, Clarendon, Oxford (1984)
- 10) Binary Alloy Phase Diagrams: 2<sup>nd</sup> edition, ed. T. B. Massalski, AMS International, pp. 1739~1744 (1990)
- 11) S. P. S. Porto and R. S. Krishnan, Raman Effect of Corundum: J. Chem. Phys., Vol. 47, pp. 1009~1012 (1967)
- 12) T. P. Martin, R. Merlin, D. R. Huffman and M. Cardona, Resonant Two Magnon Raman Scattering in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Solid State Commun., Vol. 22, No. 9, pp.565~567 (1977)
- 13) K. F. McCarty, Inelastic Light Scattering in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Phonon vs Magnon Scattering: Solid

- State Commun., Vol. 68, No. 8, pp.799~802 (1988)
- 14) J. L. Verble, Time-dependent Light Scattering Studies of the Verwey Transition and Electronic Disorder in Magnetite: *Phys. Rev. B*, Vol. 9, pp. 5236~5248 (1974)
- 15) F. Bertaut and P. Blum, Structure d'une Nouvelle Variété de Ferrite de Sodium: *C. R. Acad. Sci.*, Vol. 239, pp. 429~431 (1954)
- 16) G. C. Dubbeldam and P. M. de Wolff, The Average Crystal Structure of  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : *Acta Cryst.*, Vol. B25, pp. 2665~2667 (1969)
- 17) C. J. de Pater, Disordered Structure of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  at  $400^\circ\text{C}$ : *Physica*, Vol. 96B, pp. 89~95 (1979)
- 18) E. Brouns, J. W. Visser and P. M. de Wolff, An Anomaly in the Crystal Structure of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : *Acta Cryst.*, Vol. 17, p. 614 (1964)
- 19) W. Dai, S. Seetharaman and L. -I. Staffansson, Phase-Relationships in the System Fe-Na-O: *Metall. Trans.*, Vol. 15B, pp. 319~327 (1964)

表1 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<br>発振波長:514.4nm(800mW)、488nm(700mW)、他<br>発振モード:横方向単一(TEM <sub>00</sub> )<br>ビーム直径(1/e <sup>2</sup> の点):約 1.2mmφ<br>出力上限:15W |
| 分光器     | 形式:JOBIN-YVON社製 RAMANOR T64000型<br>トリプルモノクロメーター<br>焦点距離:640mm(全三段)<br>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<br>液体窒素冷却型<br>CCDチップ:1024×256 pixels   |
| ソフトウェア  | 形式:JOBIN-YVON製 SPECTRAMAX<br>OS:MS-DOS V6. 2  |

表2 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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 95%     | MERCK (独国)                     |
| 酸化ナトリウム    | Na <sub>2</sub> O                | 86.57%  | Atomergic Chemetals Corp. (米国) |
| 無水炭酸ナトリウム  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 99.5%   | 関東化学                           |
| 酸化第二鉄(α型)  | α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 99.999% | 添川理化学                          |
| 酸化第二鉄(γ型)  | γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 99.95%  | 添川理化学                          |
| 酸化第一鉄      | FeO                              | 99.9%   | 添川理化学                          |
| 四三酸化鉄      | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 99%     | 添川理化学                          |
| ナトリウムフェライト | β-NaFeO <sub>2</sub>             | 99.9%   | 添川理化学                          |



表3 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<br>(nm) | 出力<br>(W) | 温度(K)                                  | 雰囲気 | 中心波数<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | 測定時間<br>(s)   |
| Ar ガスプラズマ線  | 488        | 0.1       | R.T.                                   | Air | 400, 800,<br>1100            | 5             |
| Na <sub>2</sub> O(粒状)                                     | 488        | 0.1       | R.T., 473, 573, 673,<br>773            | Ar  | 400, 800,<br>3600            | 60~600        |
| Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (粒状)                       | 488        | 0.1       | R.T., 473, 573, 673,<br>773            | Ar  | 400, 900,<br>1400, 3600      | 60~600        |
| Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (粉末)                       | 488        | 0.1       | R.T., 773, 823, 873                    | Ar  | 400, 800,<br>1200, 3600      | 10~600        |
| Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (粒状)                       | 488        | 0.1       | R.T., 473, 773                         | Ar  | 400, 900                     | 10~600        |
| NaOH  | 488        | 0.1       | R.T., 523, 573, 673,<br>773            | Ar  | 400, 1100,<br>3600           | 30            |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                           | 488        | 0.05      | R.T., 473, 673, 873,<br>1073           | Ar  | 400, 1100                    | 30            |
| $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 488        | 0.05      | R.T., 373, 473, 673,                   | Ar  | 400, 900,<br>1400            | 1200          |
| $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 514.5      | 0.015     | R.T.                                   | Air | 400, 700,<br>1300            | 1200          |
| $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(1173K 加熱・冷却) | 514.5      | 0.015     | R.T.                                   | Air | 400, 1300                    | 600           |
| FeO   | 514.5      | 0.015     | R.T.                                   | Air | 400, 900,<br>1500            | 1200          |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                            | 514.5      | 0.005     | R.T.                                   | Air | 550, 1000,<br>1600           | 1200~<br>1500 |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                            | 514.5      | 0.015     | R.T.                                   | Air | 400, 700,<br>1300            | 1200~<br>1800 |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                            | 514.5      | 0.05      | R.T.                                   | Air | 400, 1000,<br>1500           | 1200~<br>1800 |
| $\beta$ -NaFeO <sub>2</sub> (市販)                          | 488        | 0.1       | R.T., 373, 473, 673,<br>873, 973, 1073 | Ar  | 400, 900,<br>1400            | 600           |
| $\beta$ -NaFeO <sub>2</sub> (合成)                          | 488        | 0.1       | R.T., 373, 473, 673,<br>873, 973, 1073 | Ar  | 400, 900,<br>1400            | 600           |

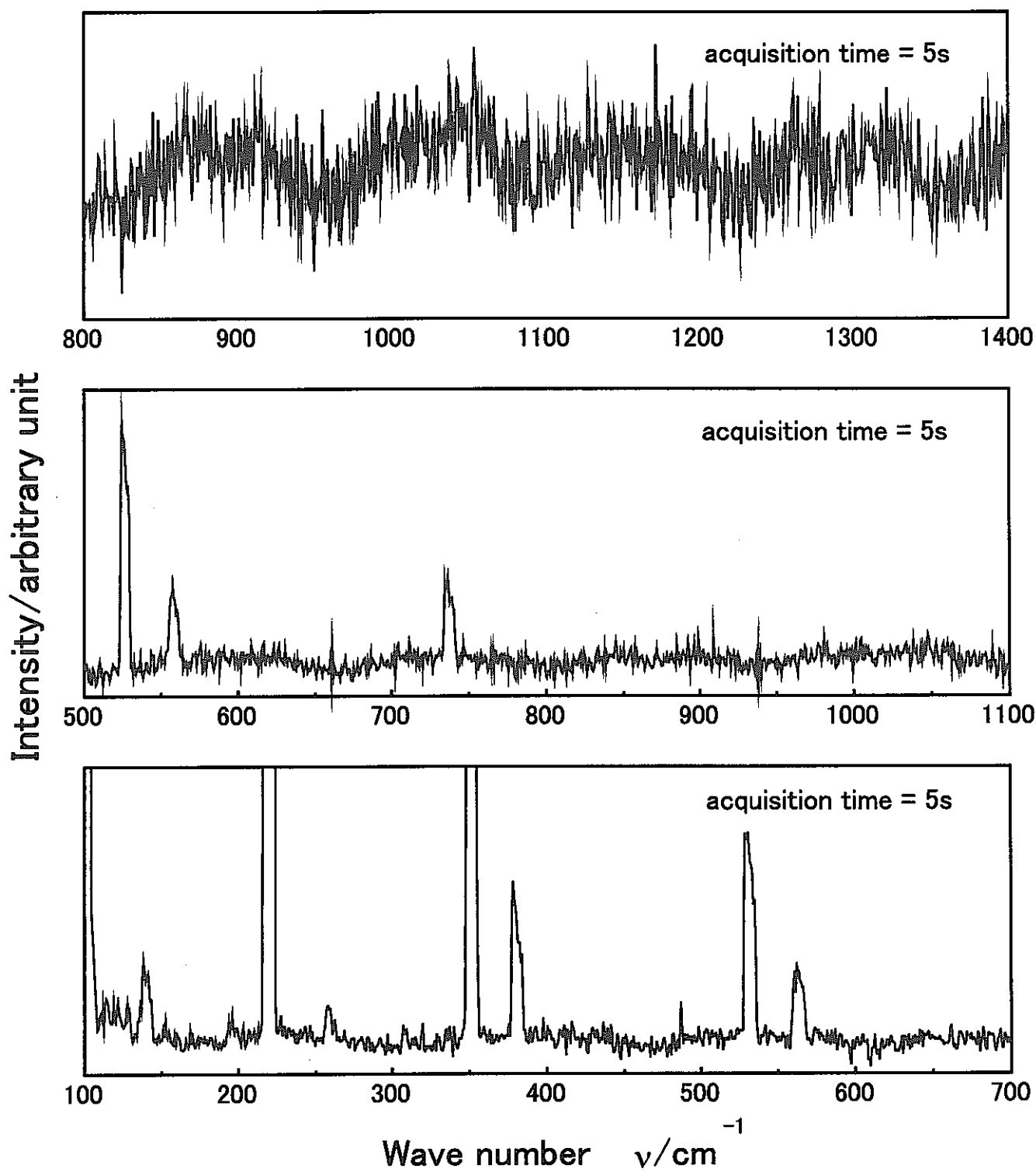


図 2.1.1 アルゴンイオンレーザーの自然放出線 (488nm 基準)

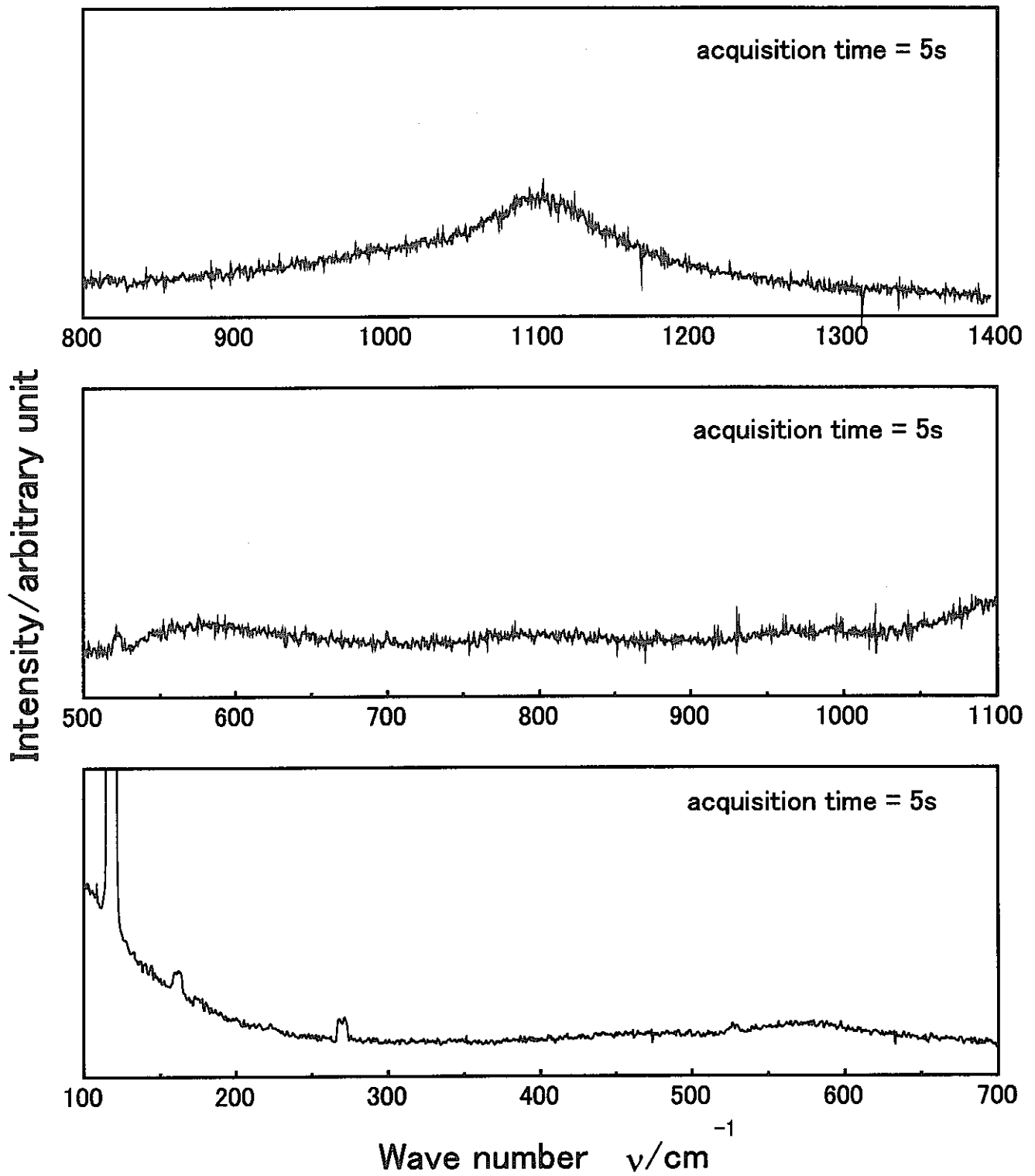


図 2.1.2 アルゴンイオンレーザーの自然放出線 (514.5nm 基準)

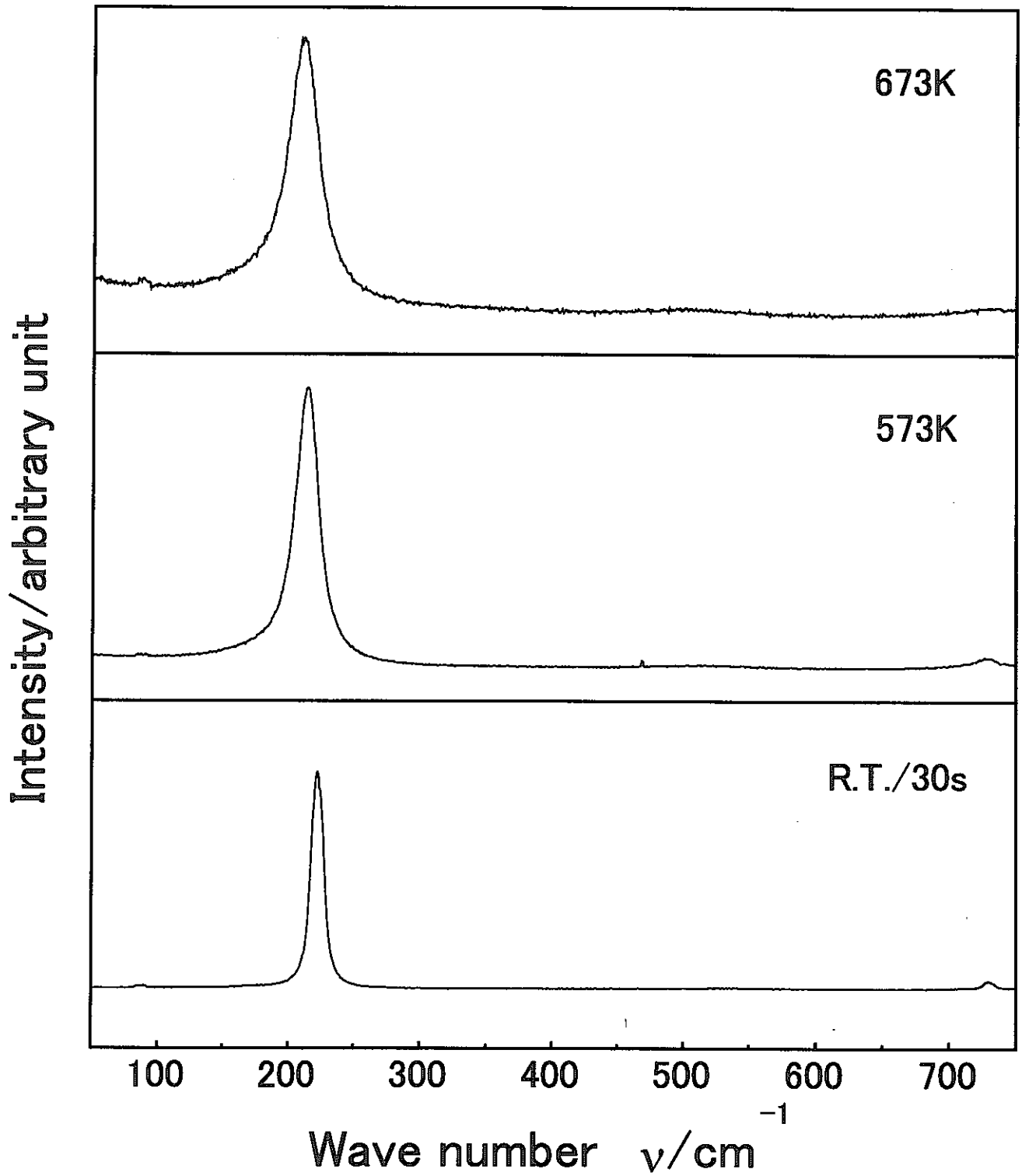


図 3.1.1 Na<sub>2</sub>O のラマンスペクトルの温度変化

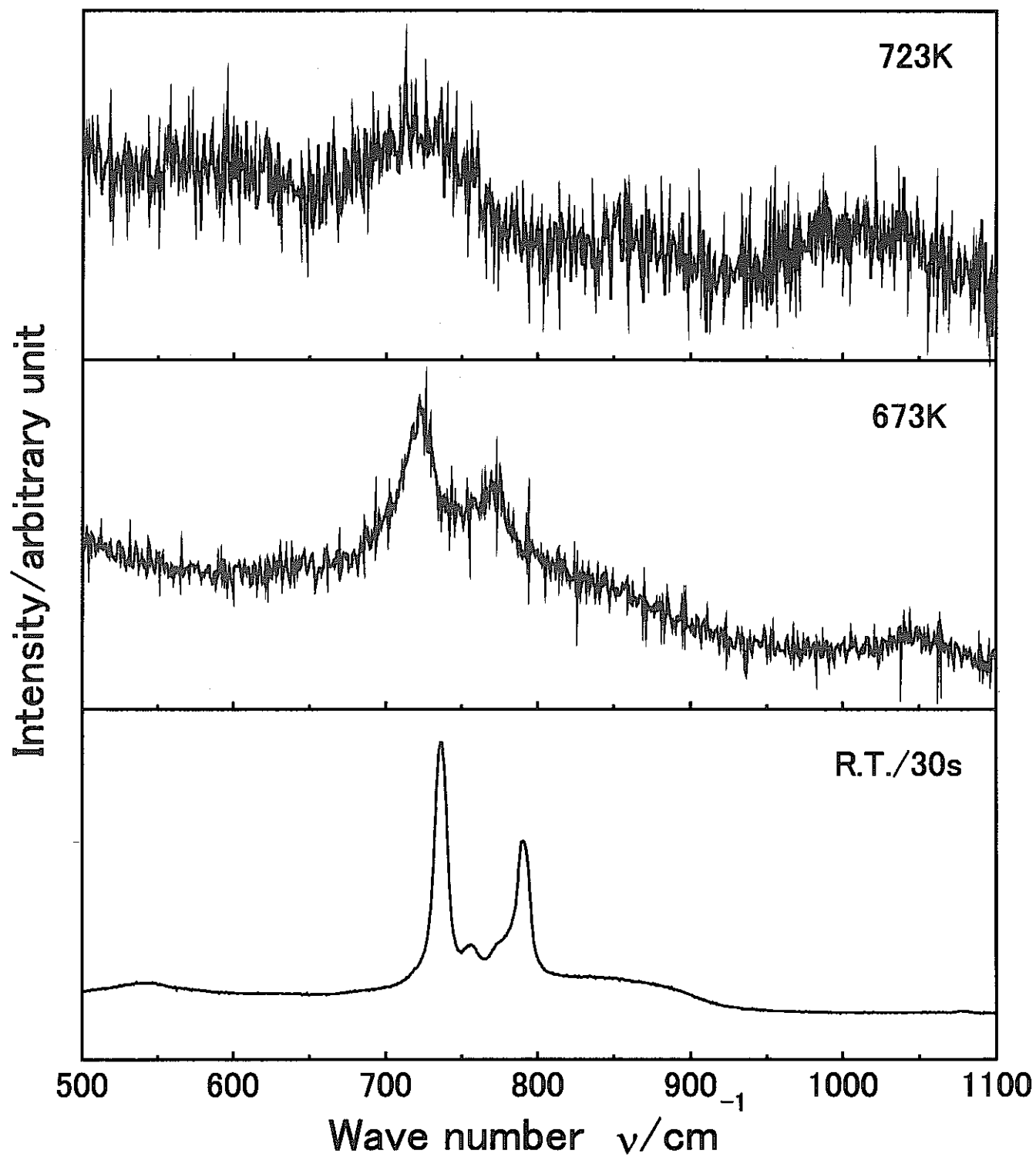


図 3.1.2  $\text{Na}_2\text{O}$  中の  $\text{O}_2^{2-}$  イオンのラマンスペクトルの温度変化

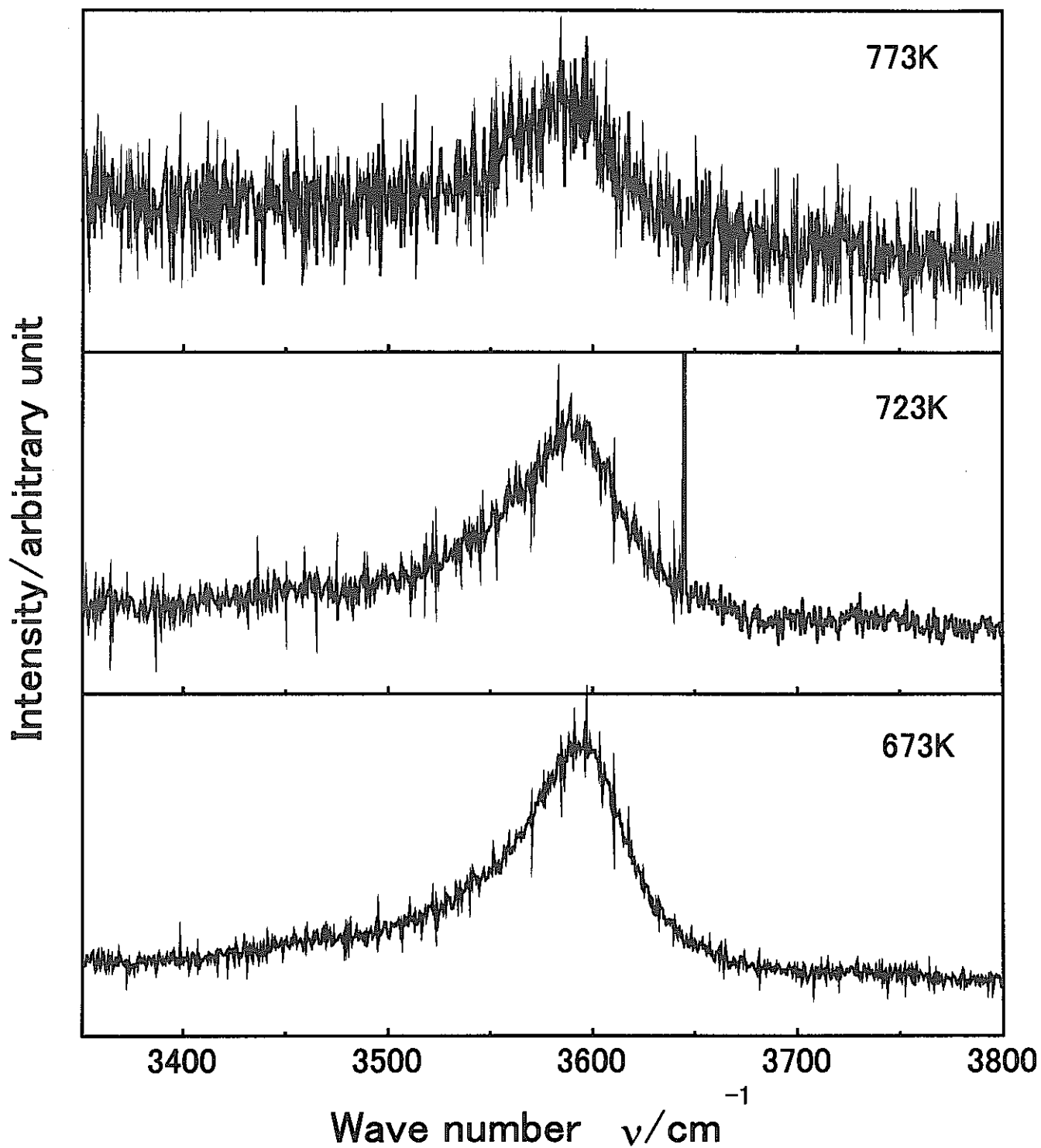


図 3.1.3 Na<sub>2</sub>O 中の OH<sup>-</sup>イオンのラマンスペクトルの温度変化

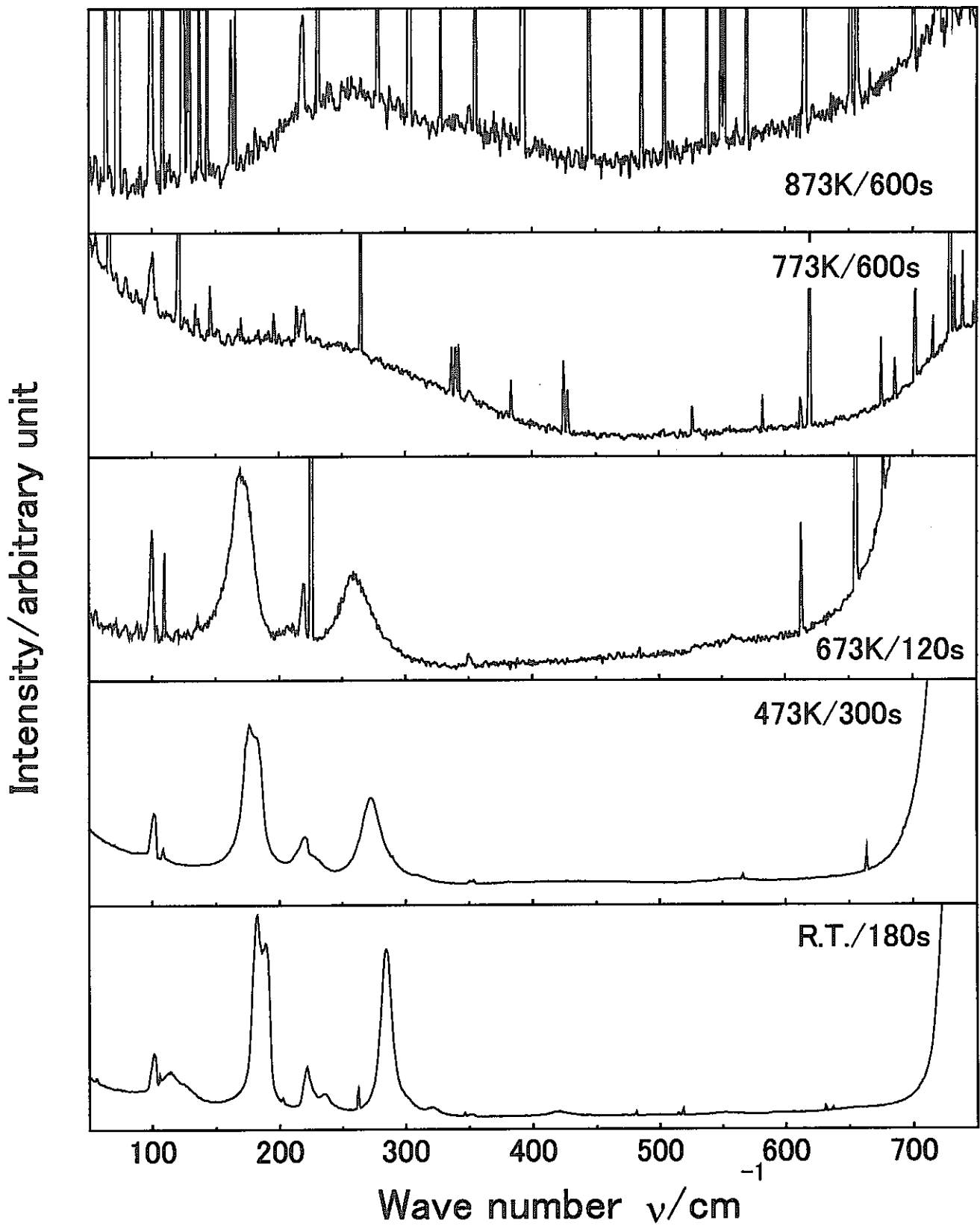


図 3.1.4  $\text{Na}_2\text{O}_2$  のラマンスペクトルの温度変化

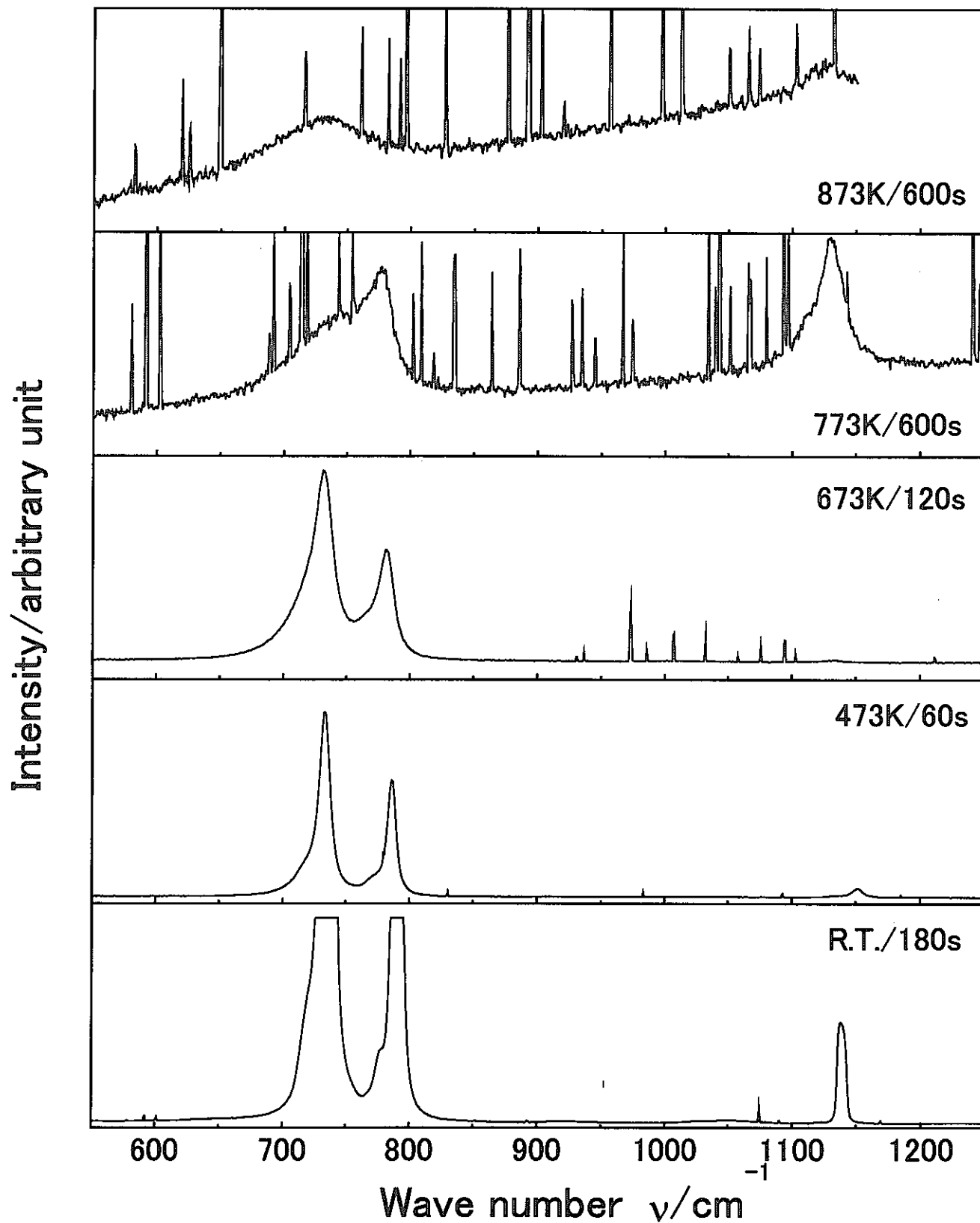


図 3.1.5  $\text{Na}_2\text{O}_2$  のラマンスペクトルの温度変化



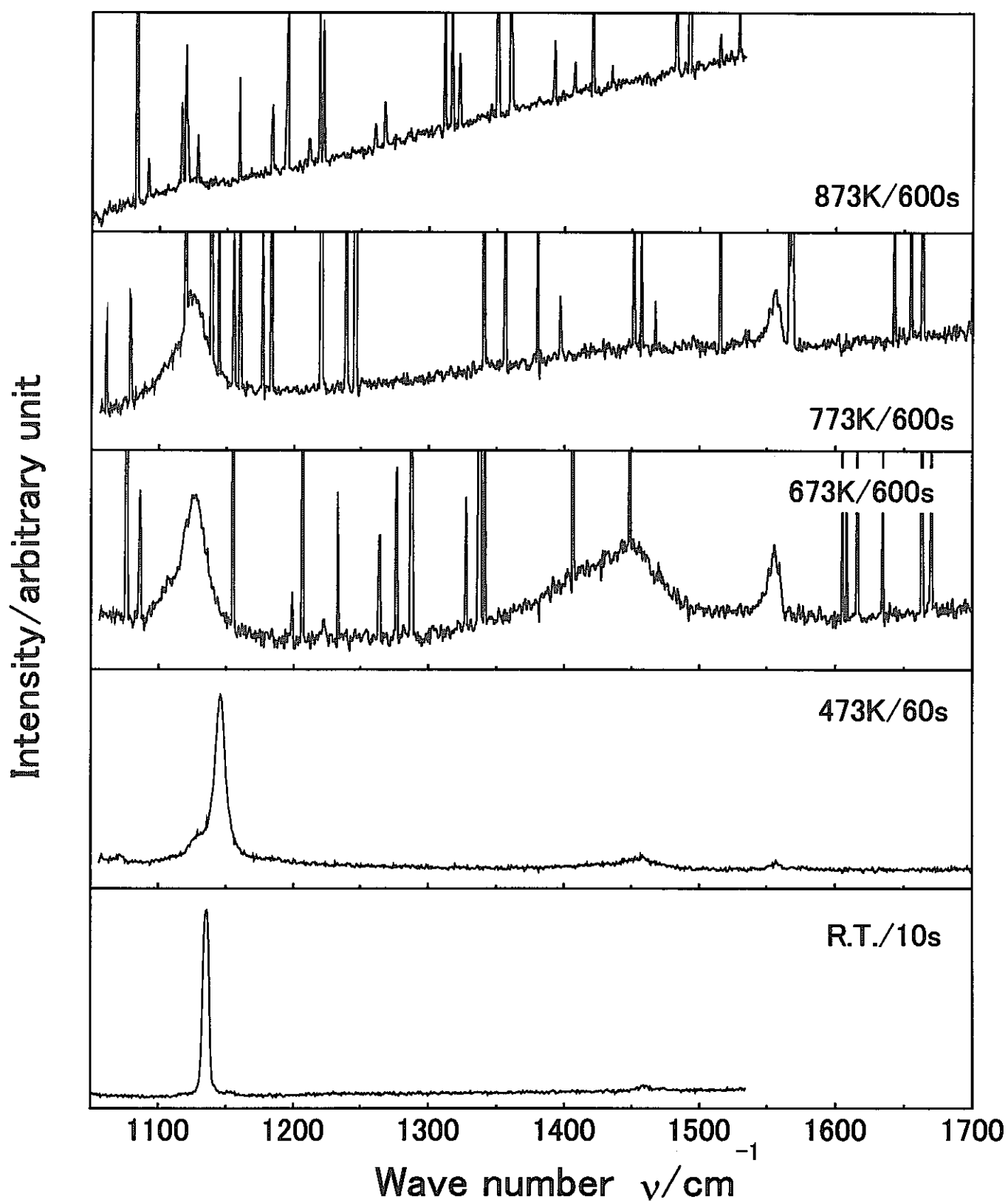
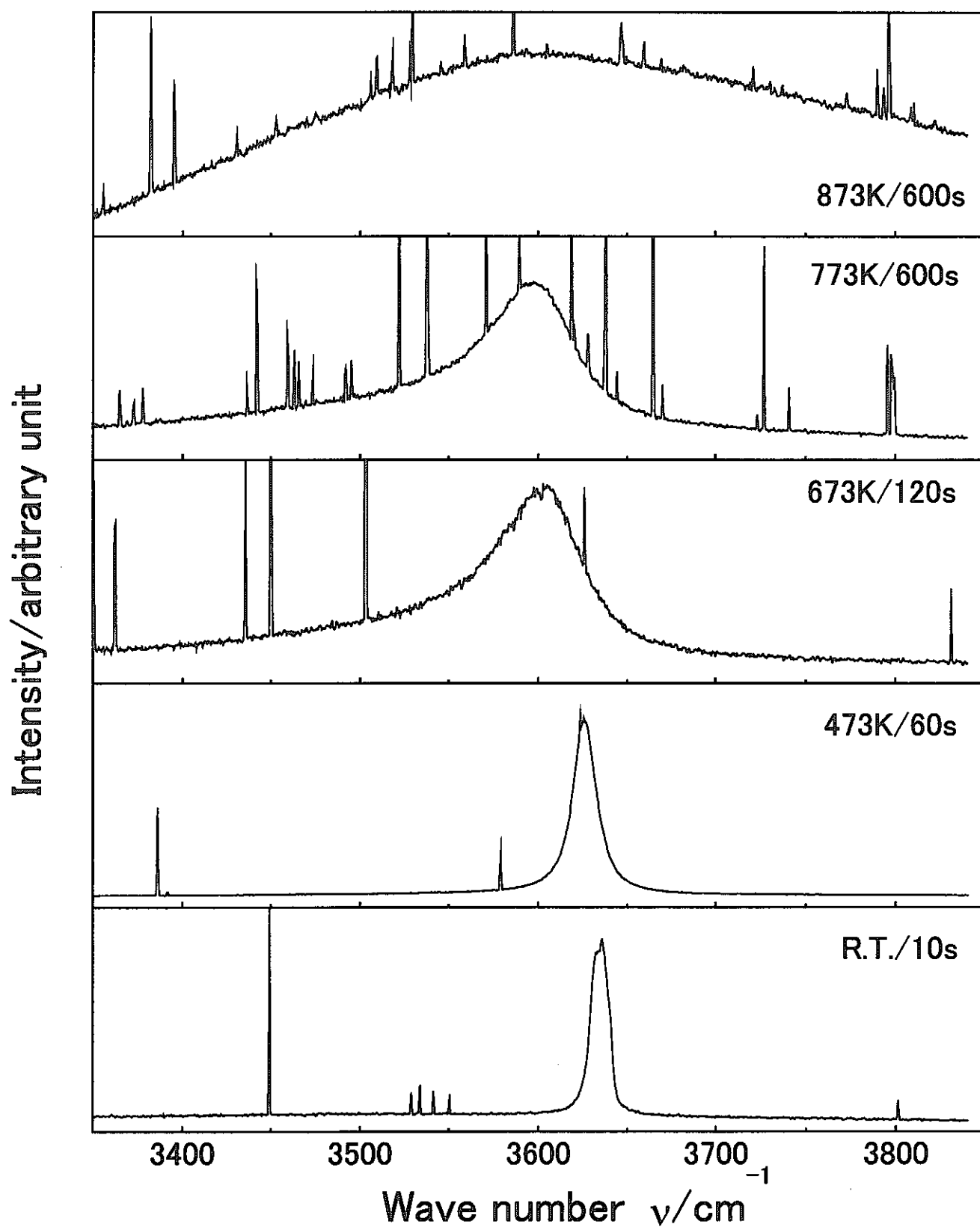


図 3.1.6  $\text{Na}_2\text{O}_2$  中の  $\text{O}_2$  イオンのラマンスペクトルの温度変化

図 3.1.7 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中の OH<sup>-</sup>イオンのラマンスペクトルの温度変化

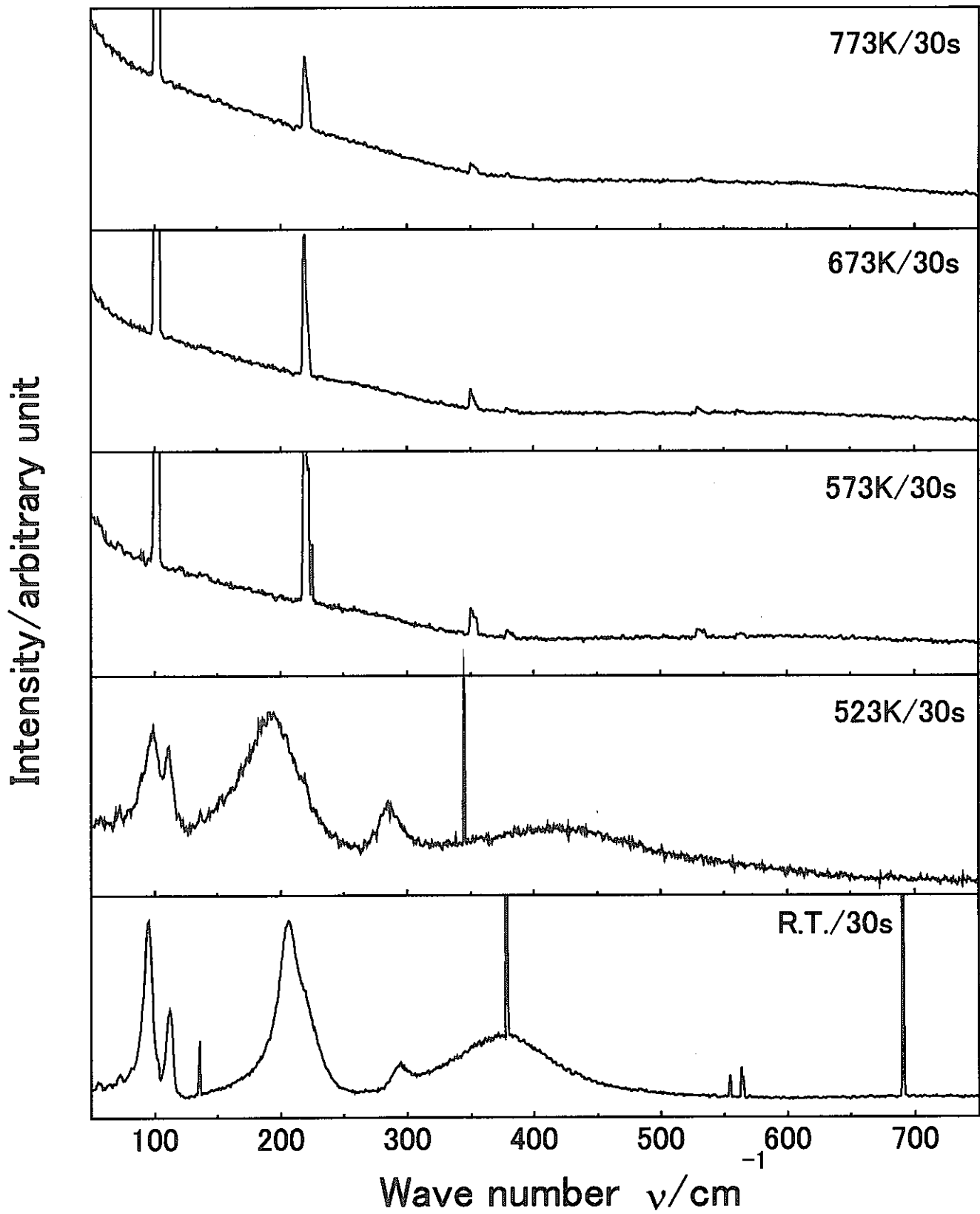
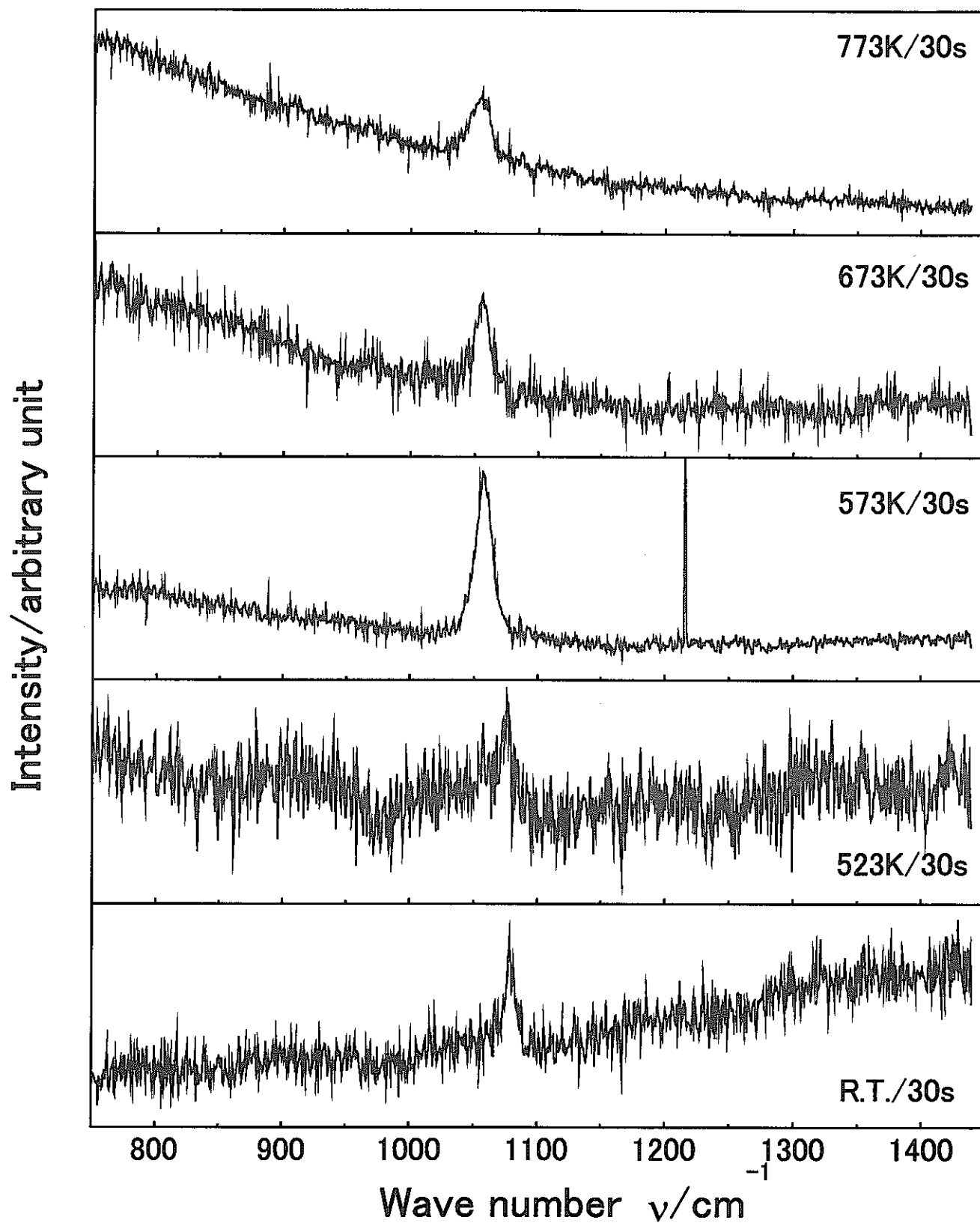


図 3.1.8 NaOH のラマンスペクトルの温度変化

図 3.1.9 NaOH 中の  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンのラマンスペクトルの温度変化

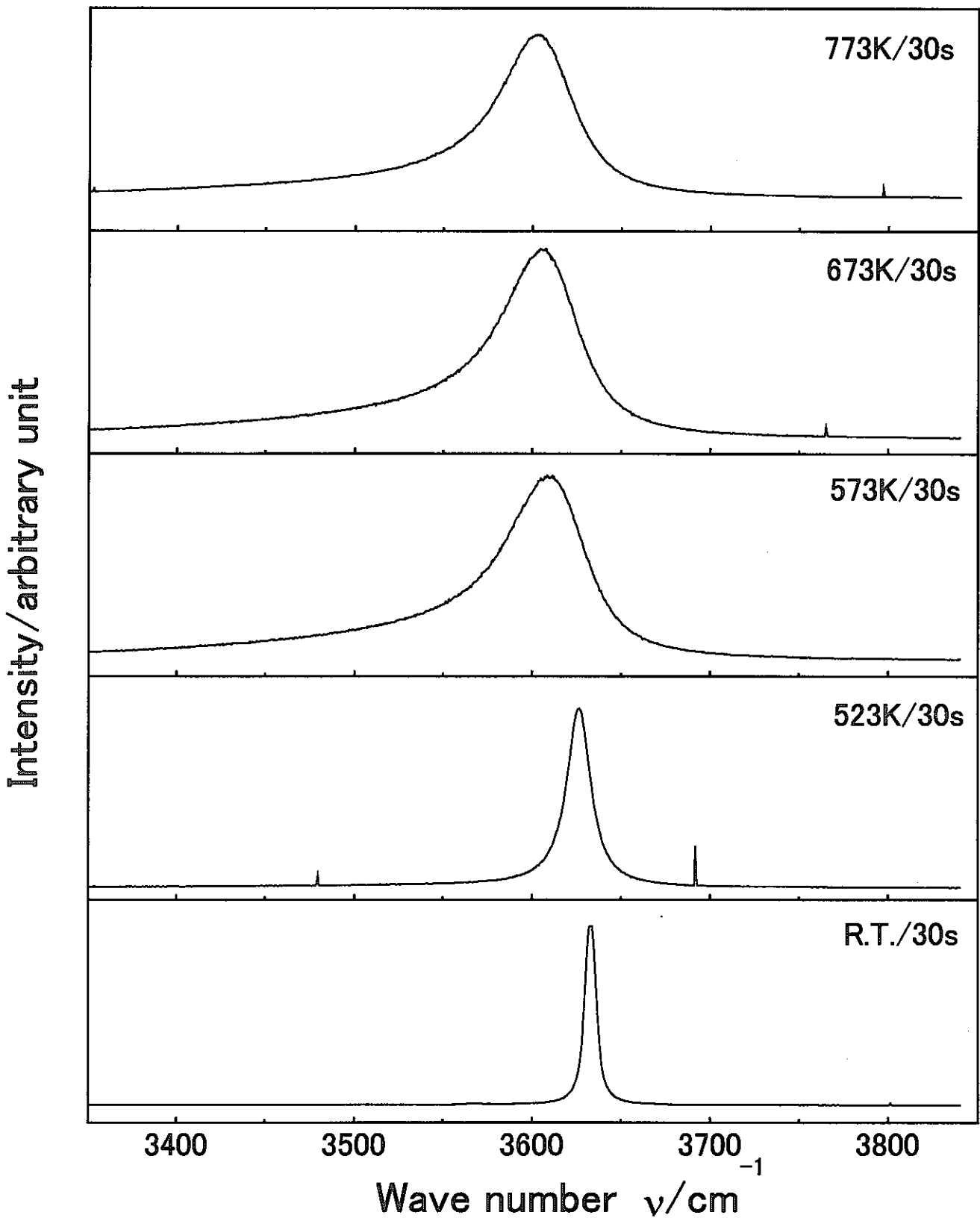


図 3.1.10 NaOH 中の OH<sup>-</sup>イオンのラマンスペクトルの温度変化

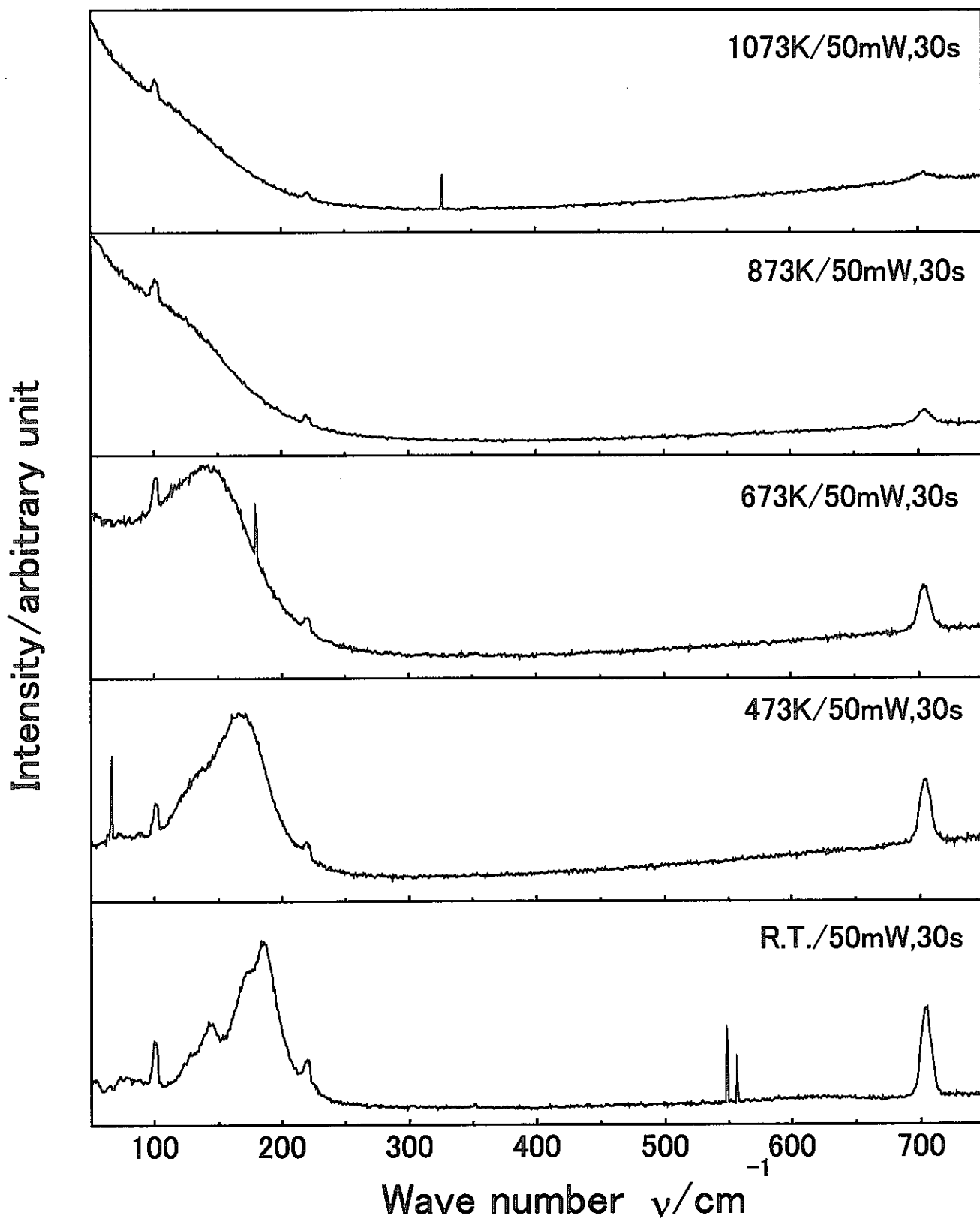


図 3.1.1 1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のラマンスペクトルの温度変化

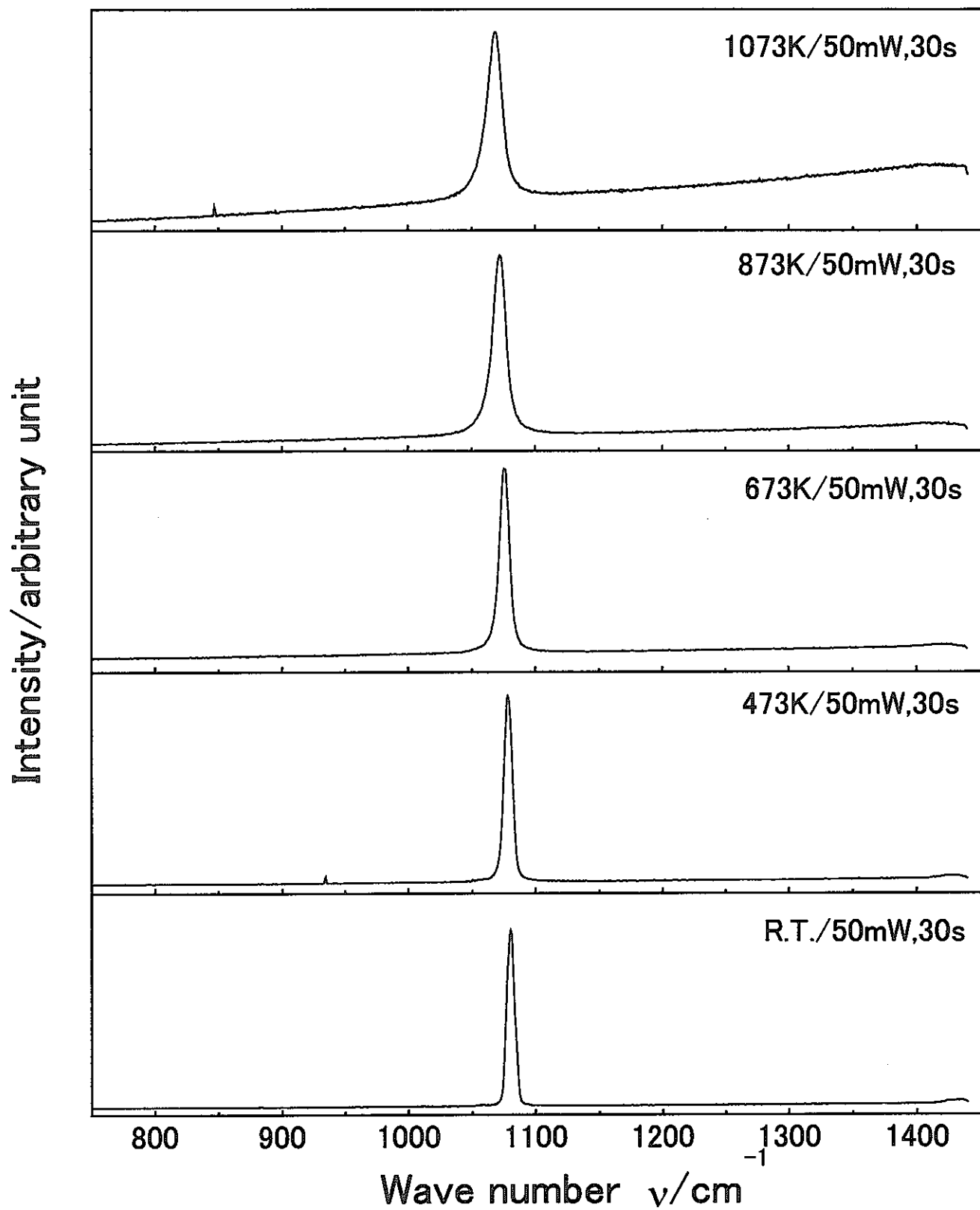
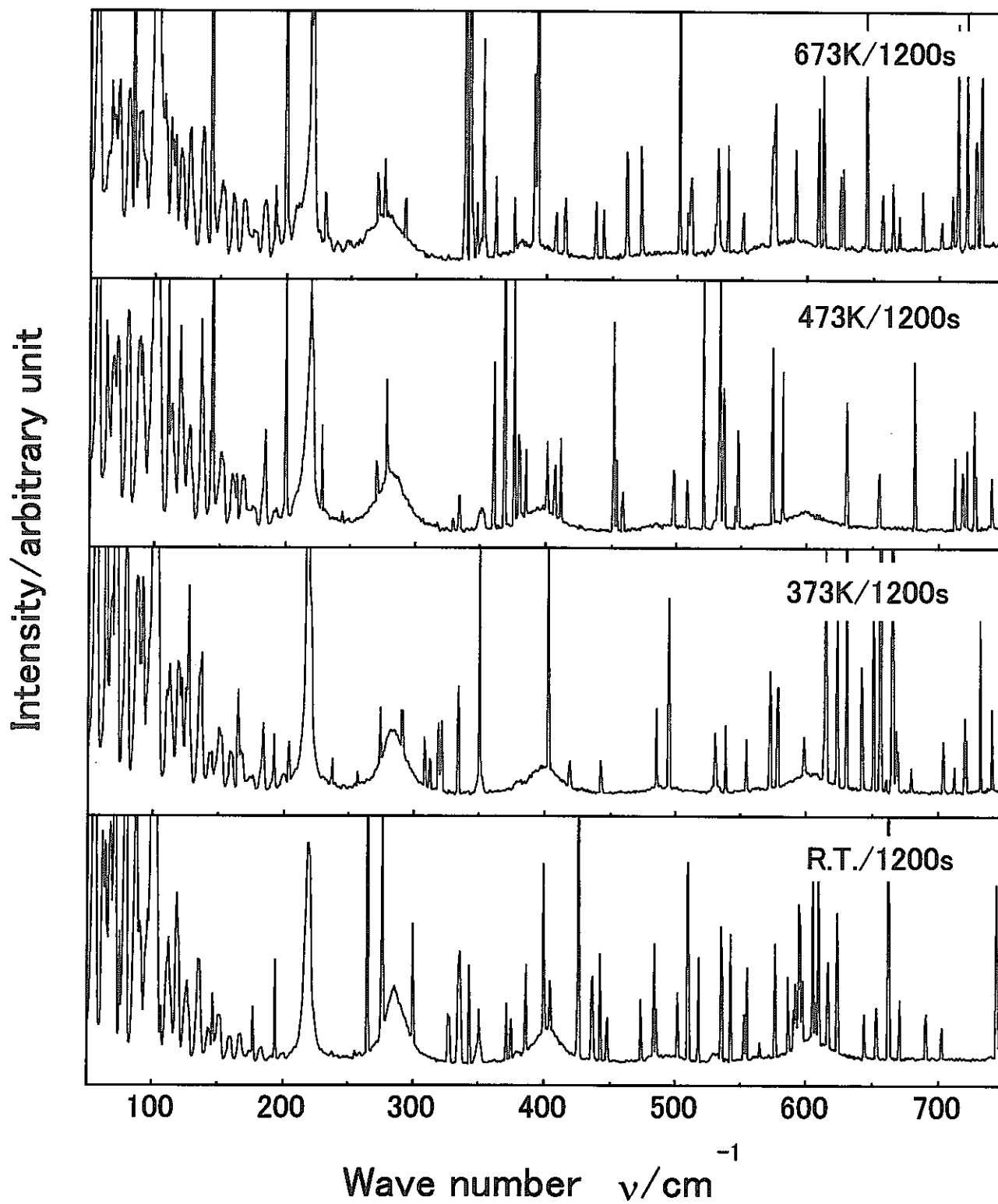


図 3.1.1.2  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  のラマンスペクトルの温度変化

図 3. 1. 1 3  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のラマンスペクトルの温度変化



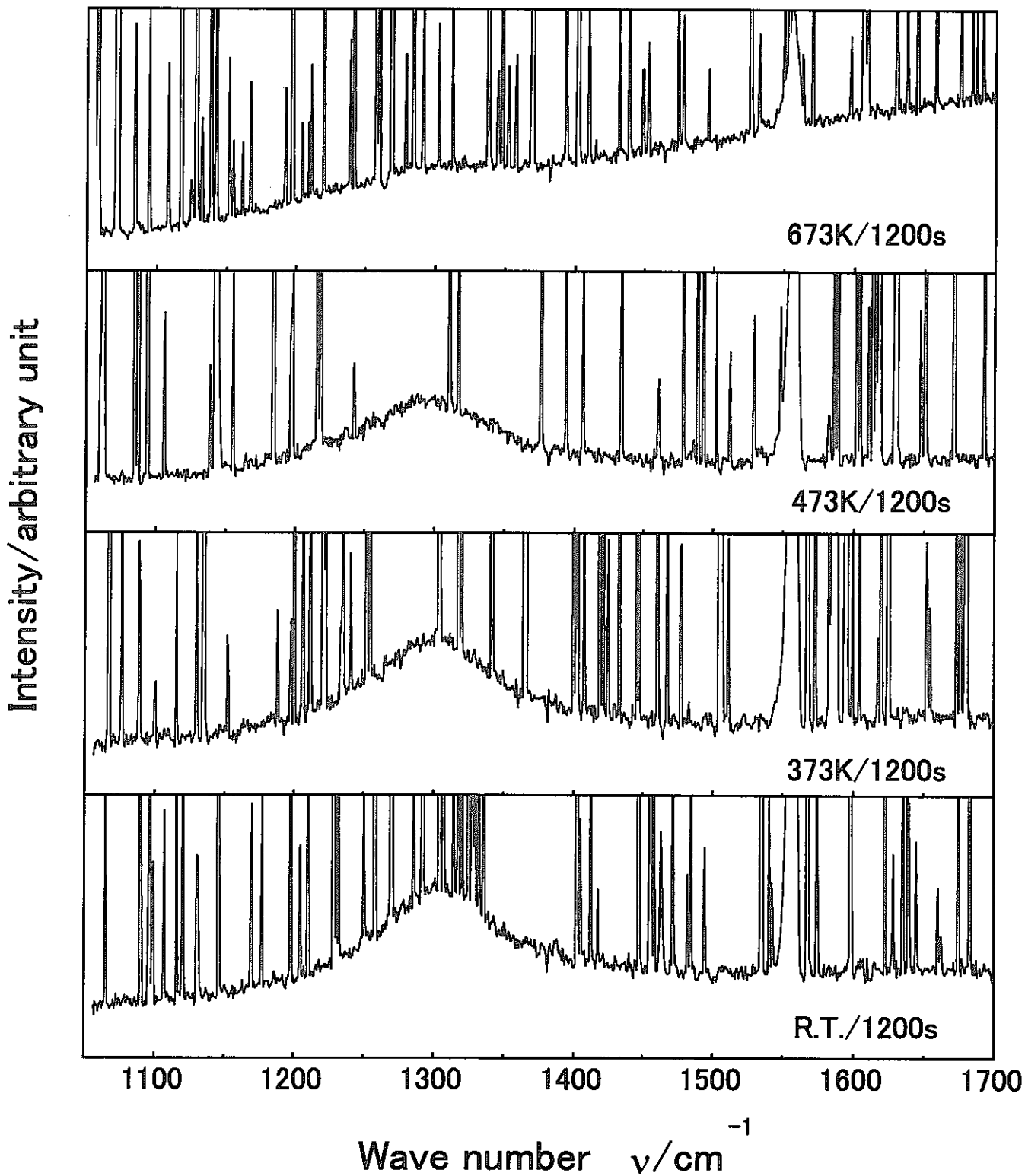


図 3. 1. 1 4  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のラマンスペクトルの温度変化

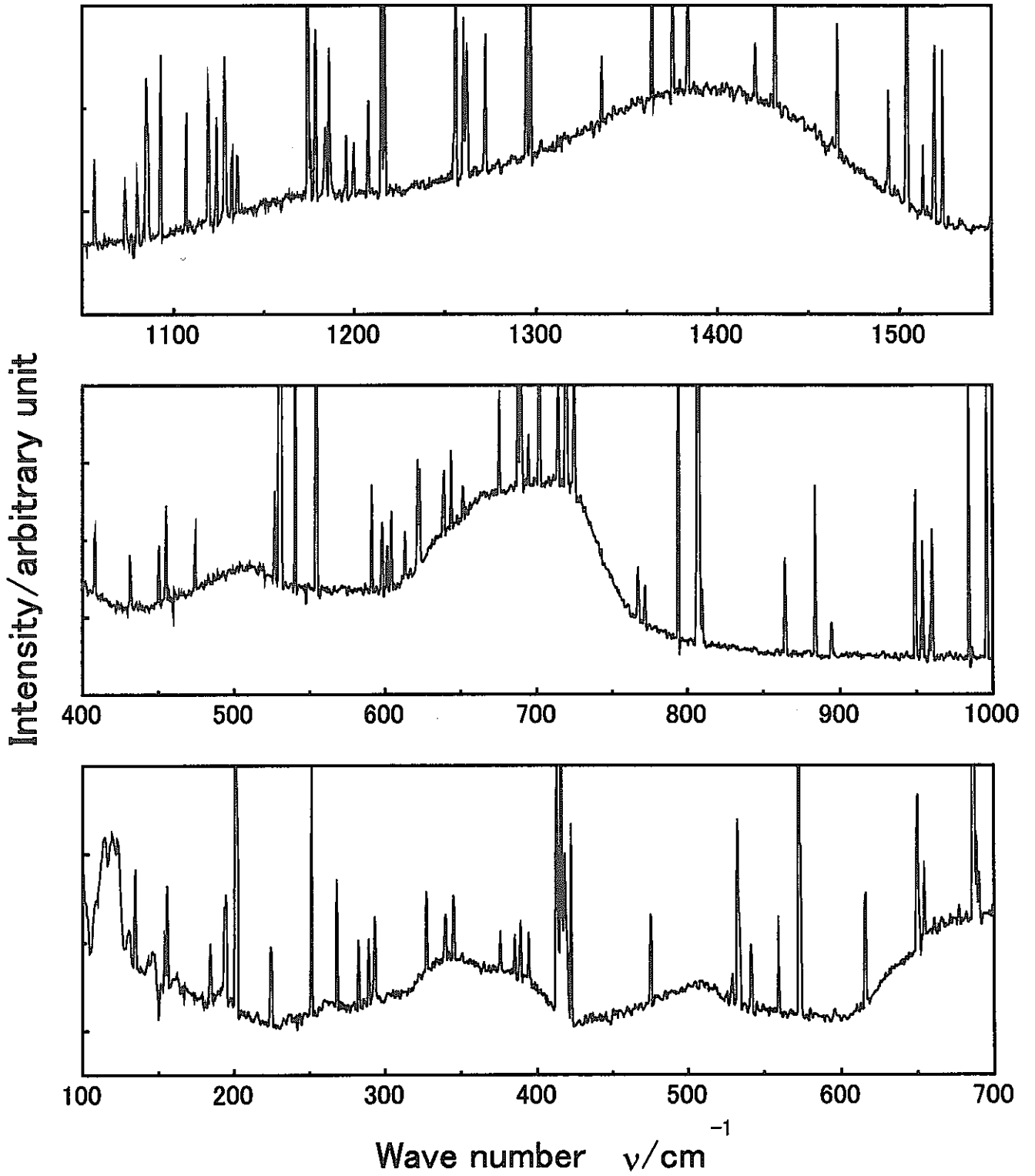


図 3. 1. 1 5  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の室温でのラマンスペクトル  
514.5nm/15mW: 1200sec

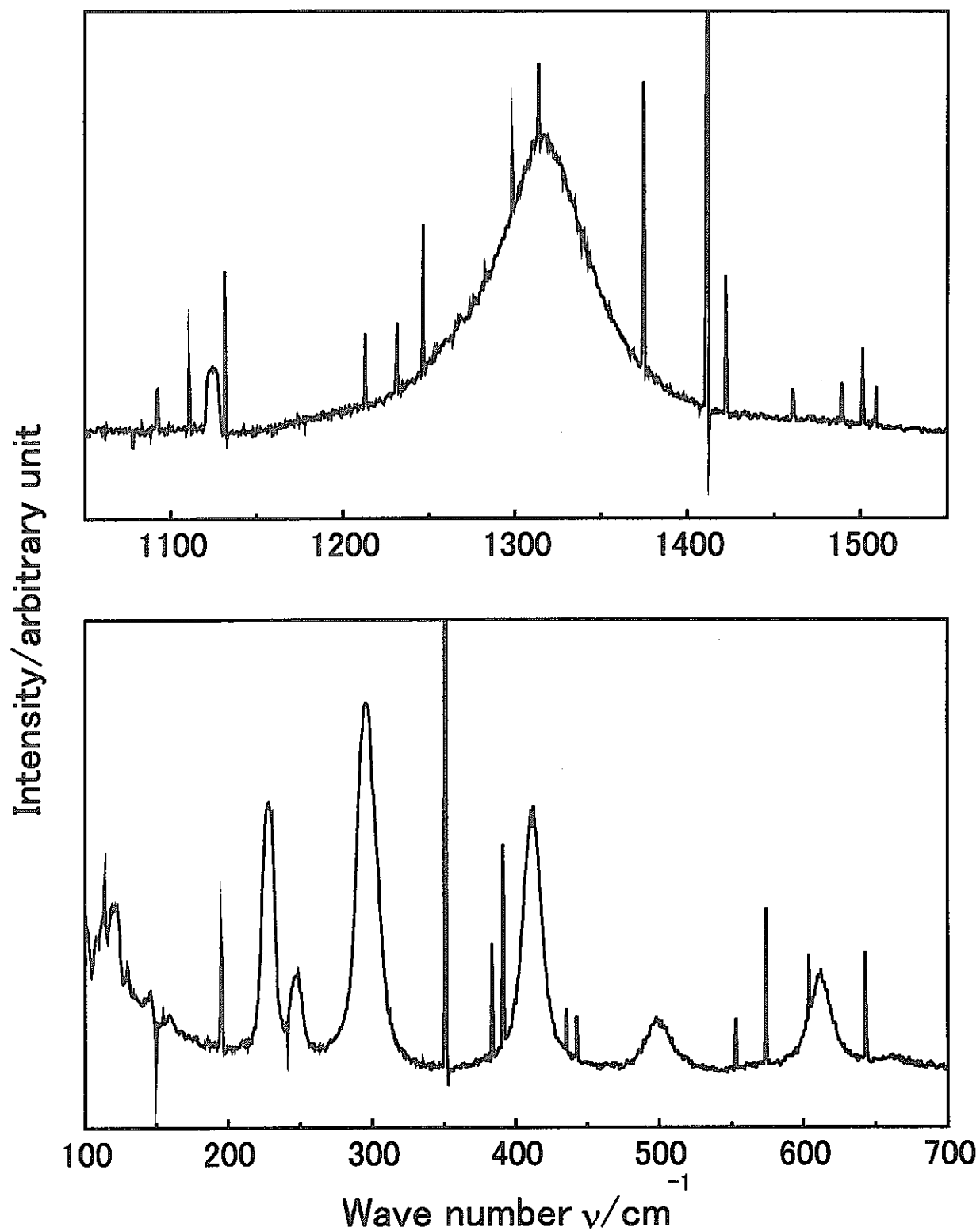


図 3. 1. 1 6  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 1173K まで加熱冷却した後の室温でのラマンスペクトル  
514.5nm/15mW: 600sec

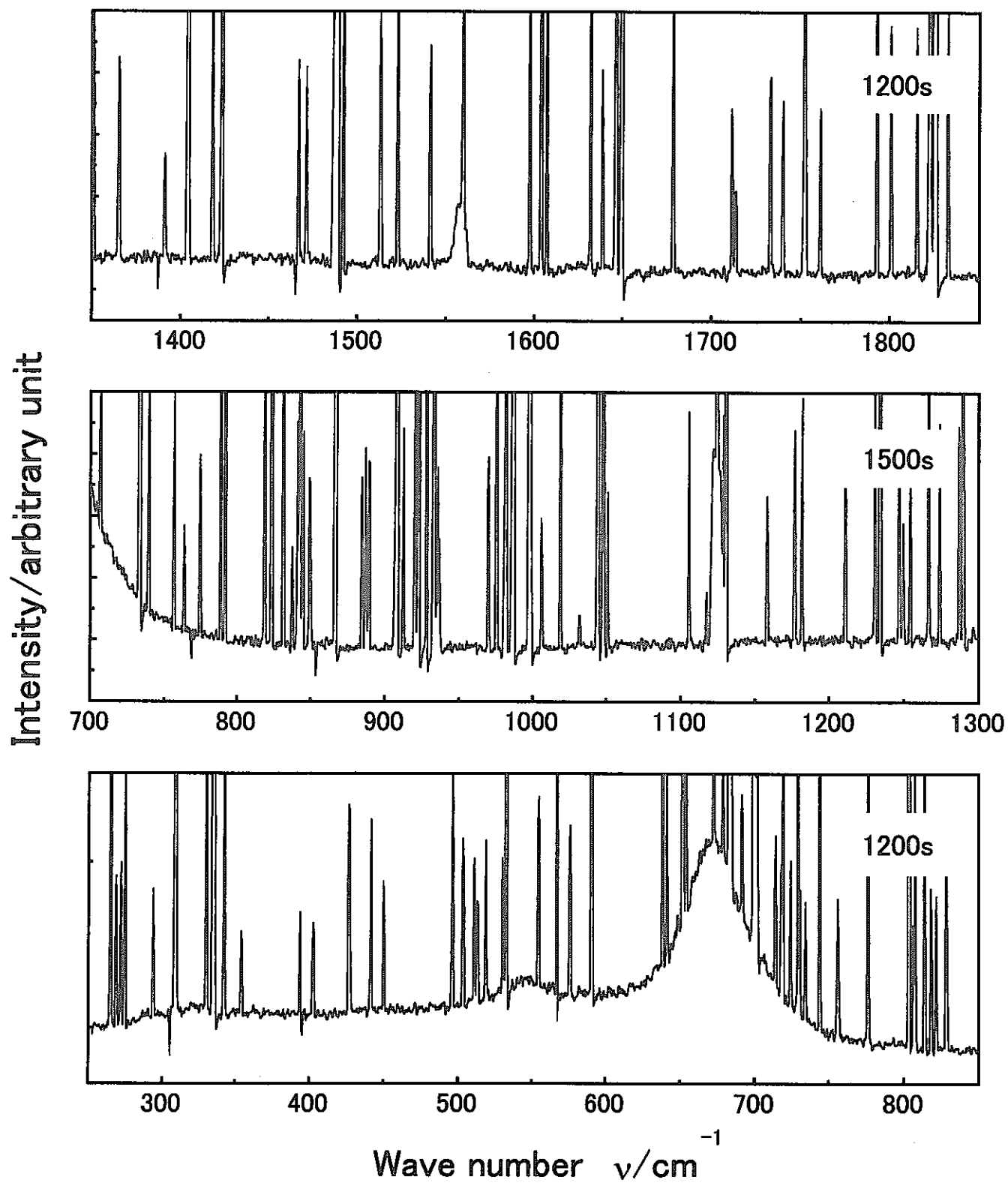


図 3. 1. 1 7 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の室温でのラマンスペクトル  
514.5nm/5mW

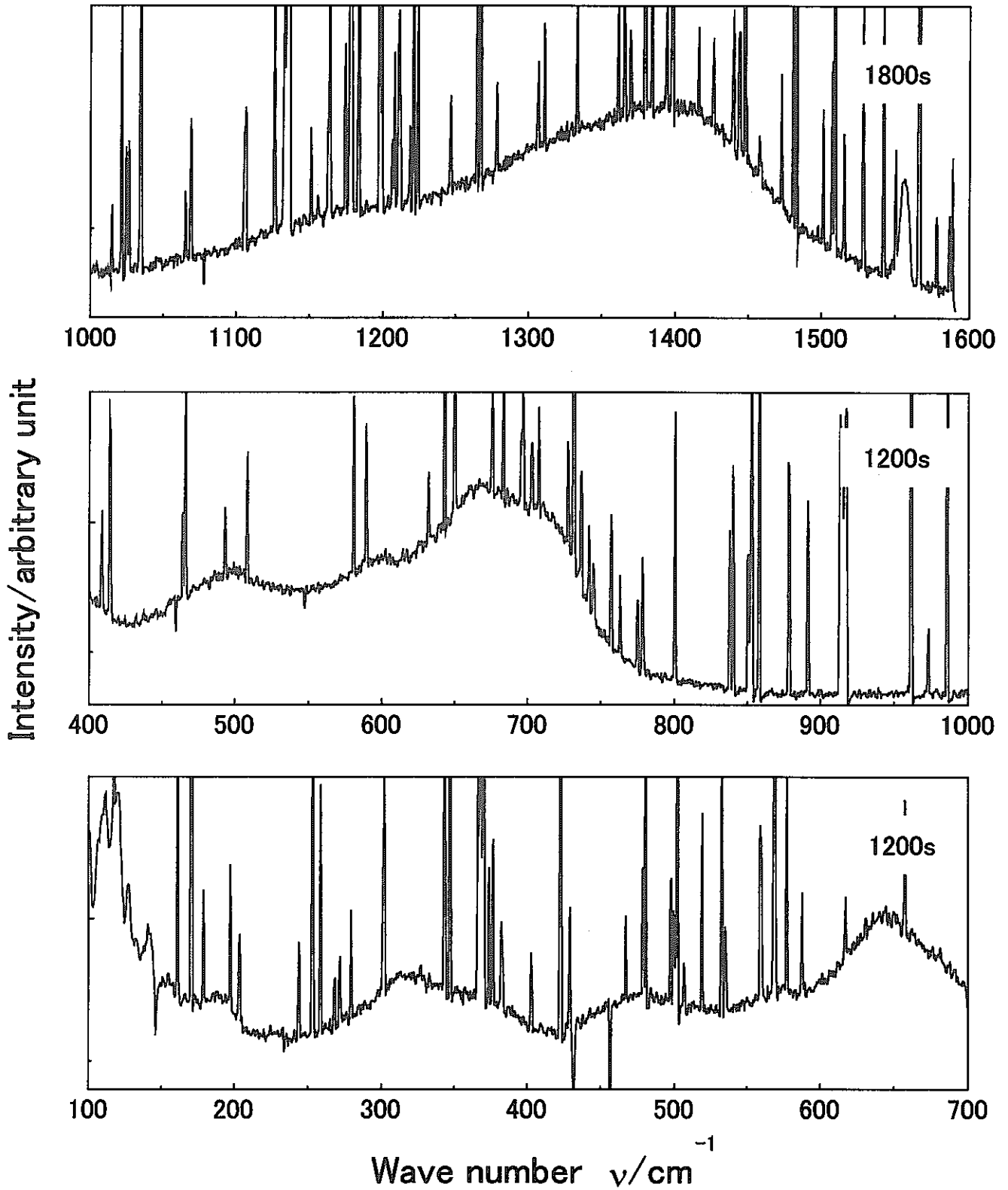


図 3. 1. 1 8 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の室温でのラマンスペクトル  
514.5nm/15mW

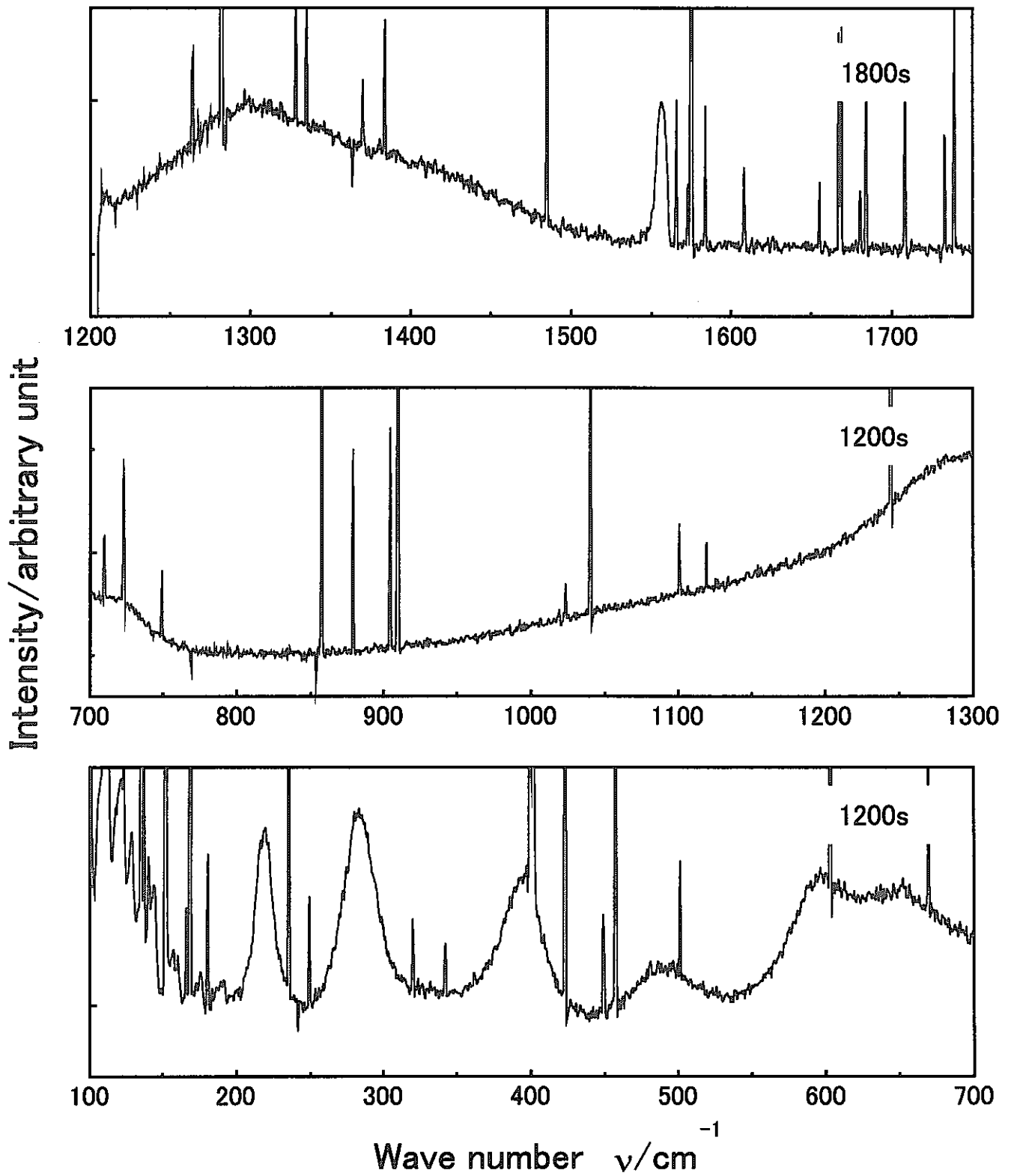


図 3. 1. 1 9 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の室温でのラマンスペクトル  
514.5nm/50mW

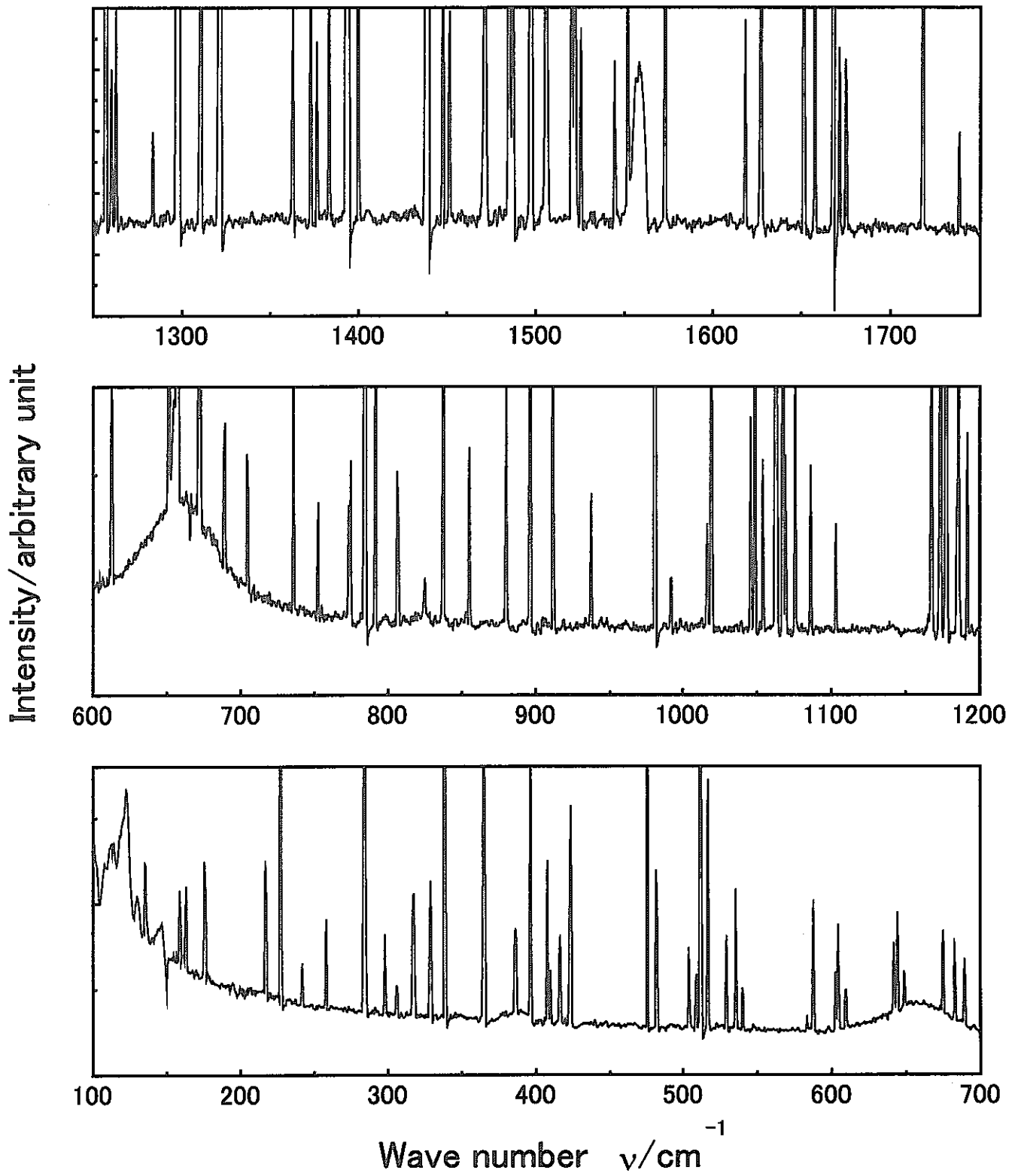
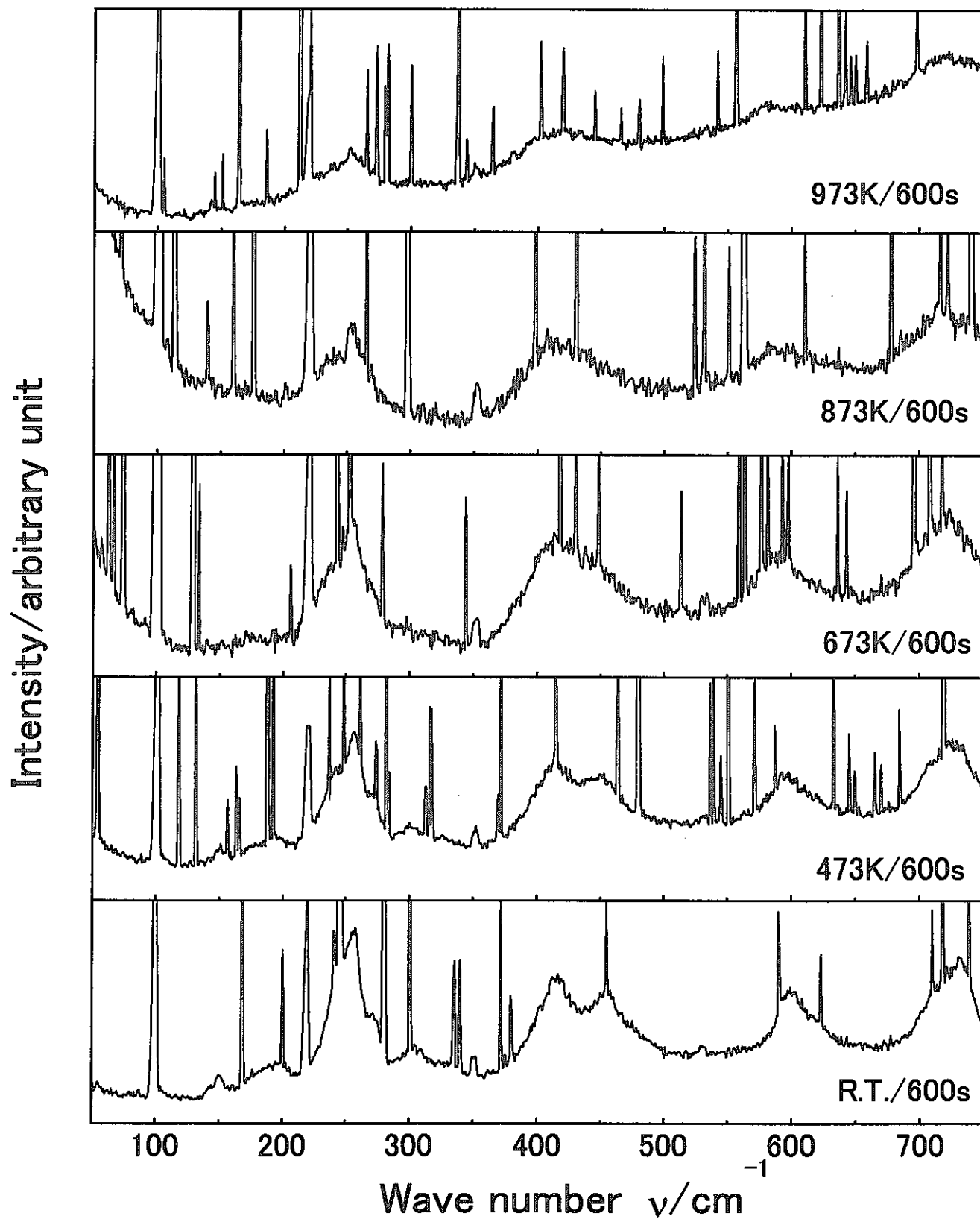


図 3. 1. 2 0 FeO の室温でのラマンスペクトル  
514.5nm/15mW: 1200sec

図 3.1.2 1 市販の NaFeO<sub>2</sub> のラマンスペクトルの温度変化



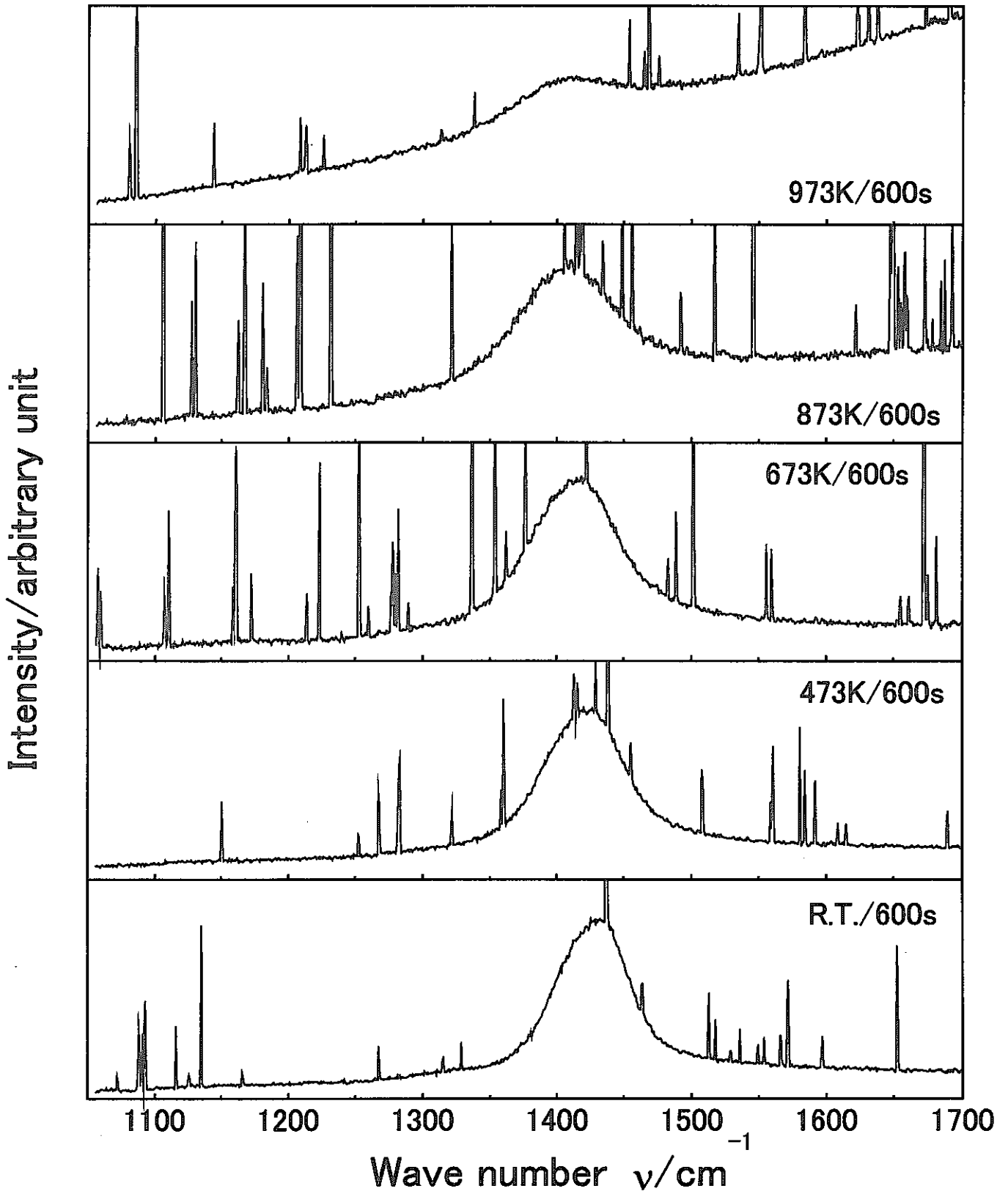
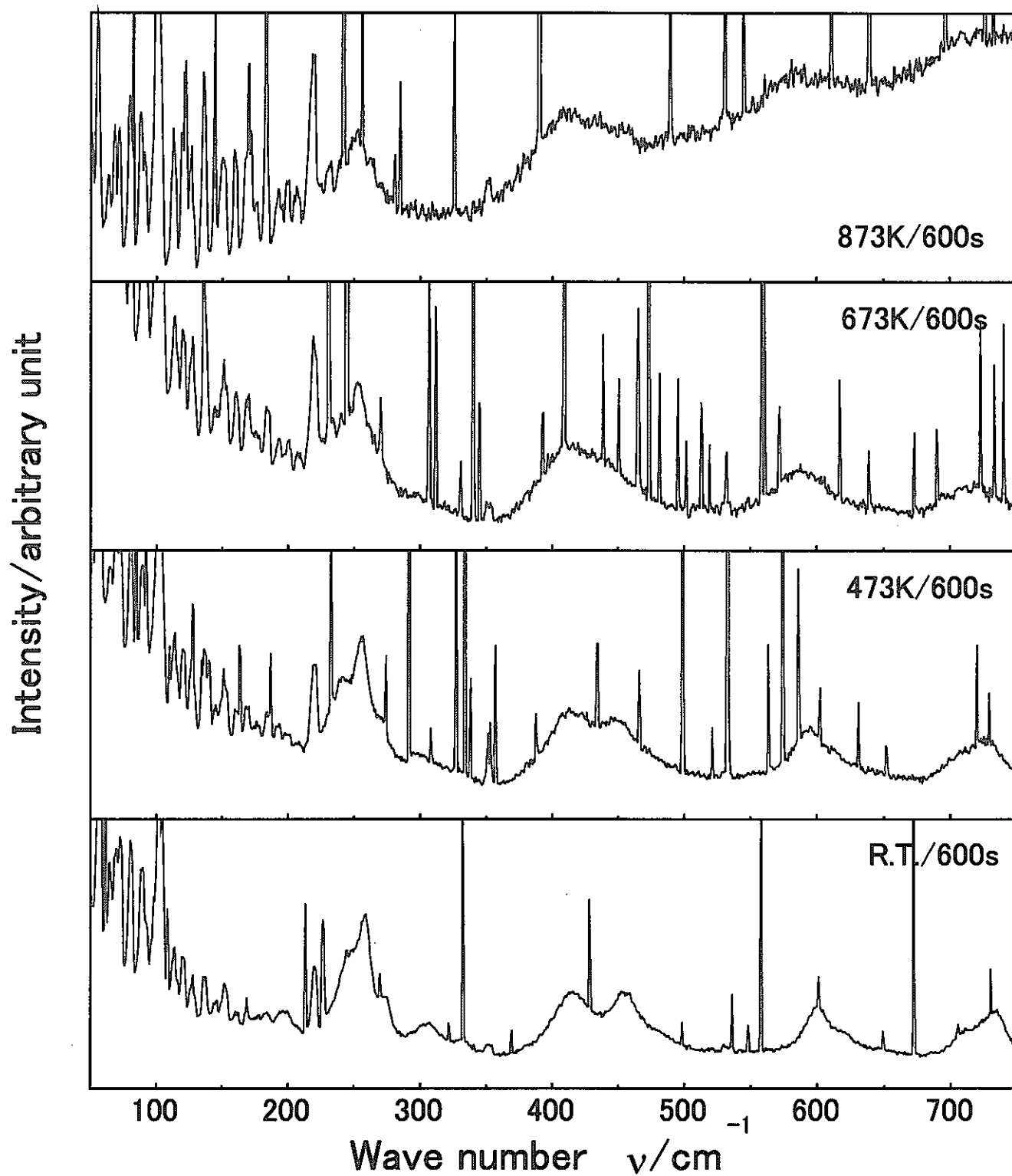


図3.1.2 2 市販の NaFeO<sub>2</sub> のラマンスペクトルの温度変化

図 3.1.2 3 合成  $\beta\text{-NaFeO}_2$  のラマンスペクトルの温度変化

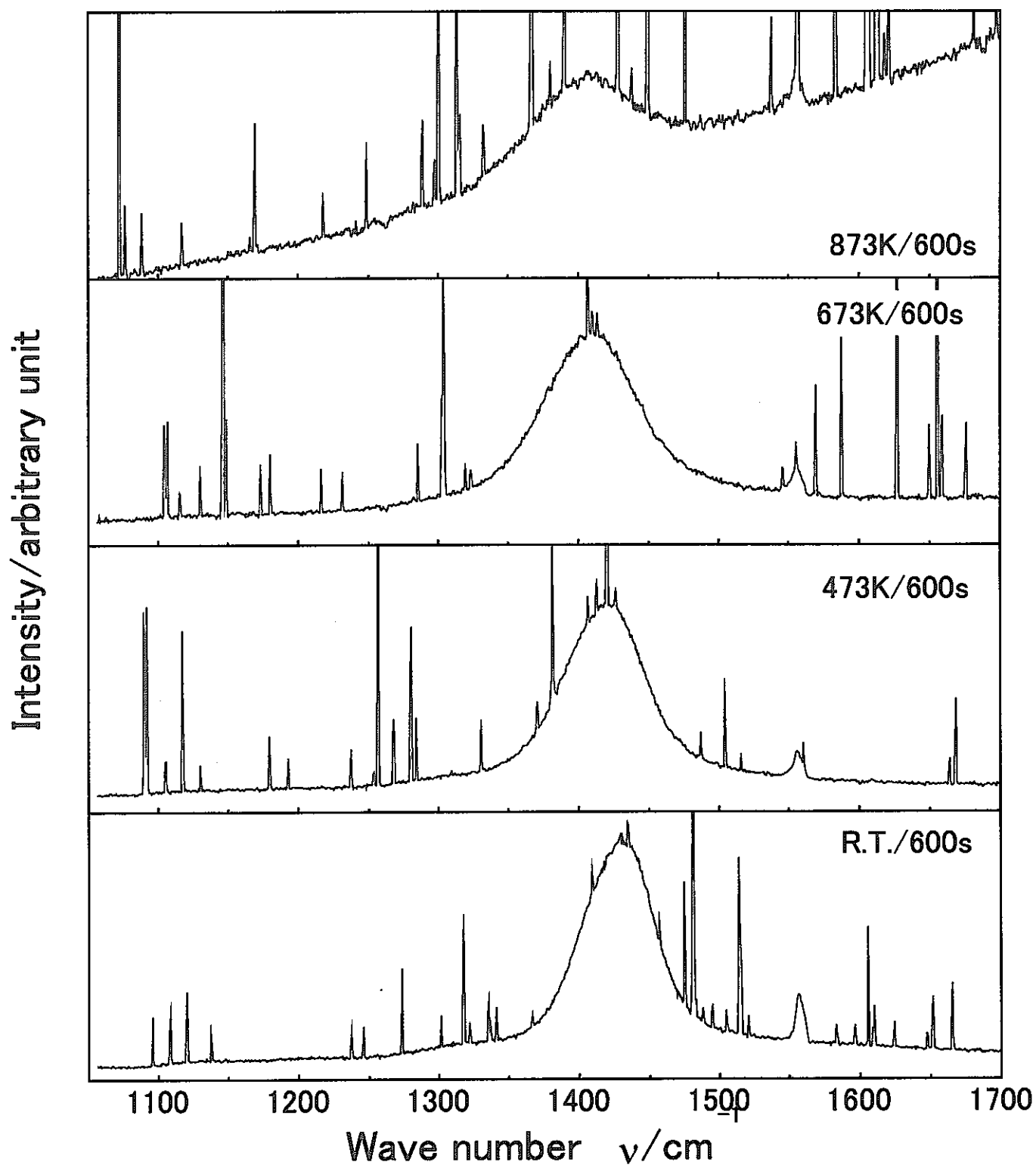


図 3.1.2 4 合成  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  のラマンスペクトルの温度変化

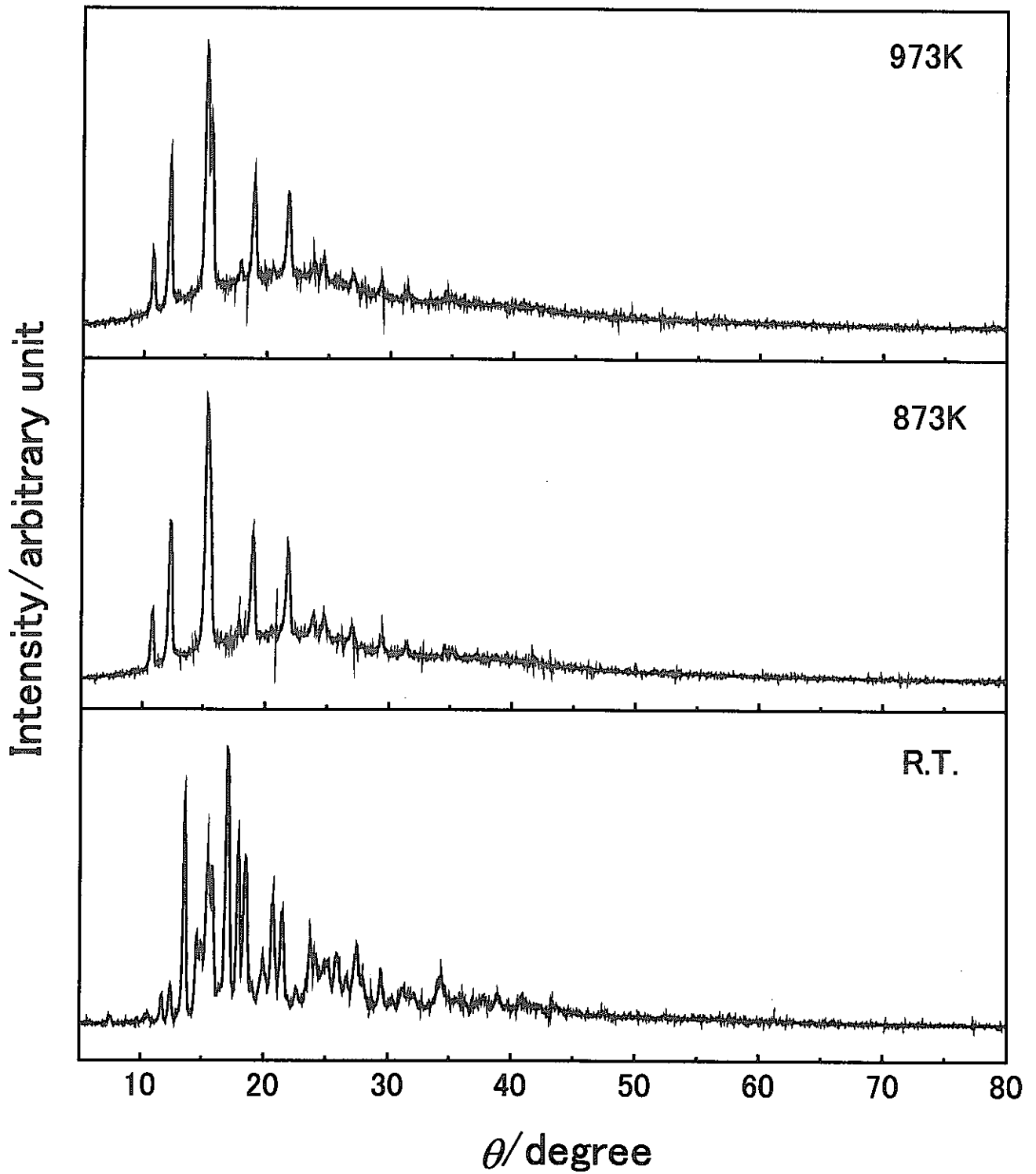


図 3. 2. 1  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の X線回折パターン の 温度変化

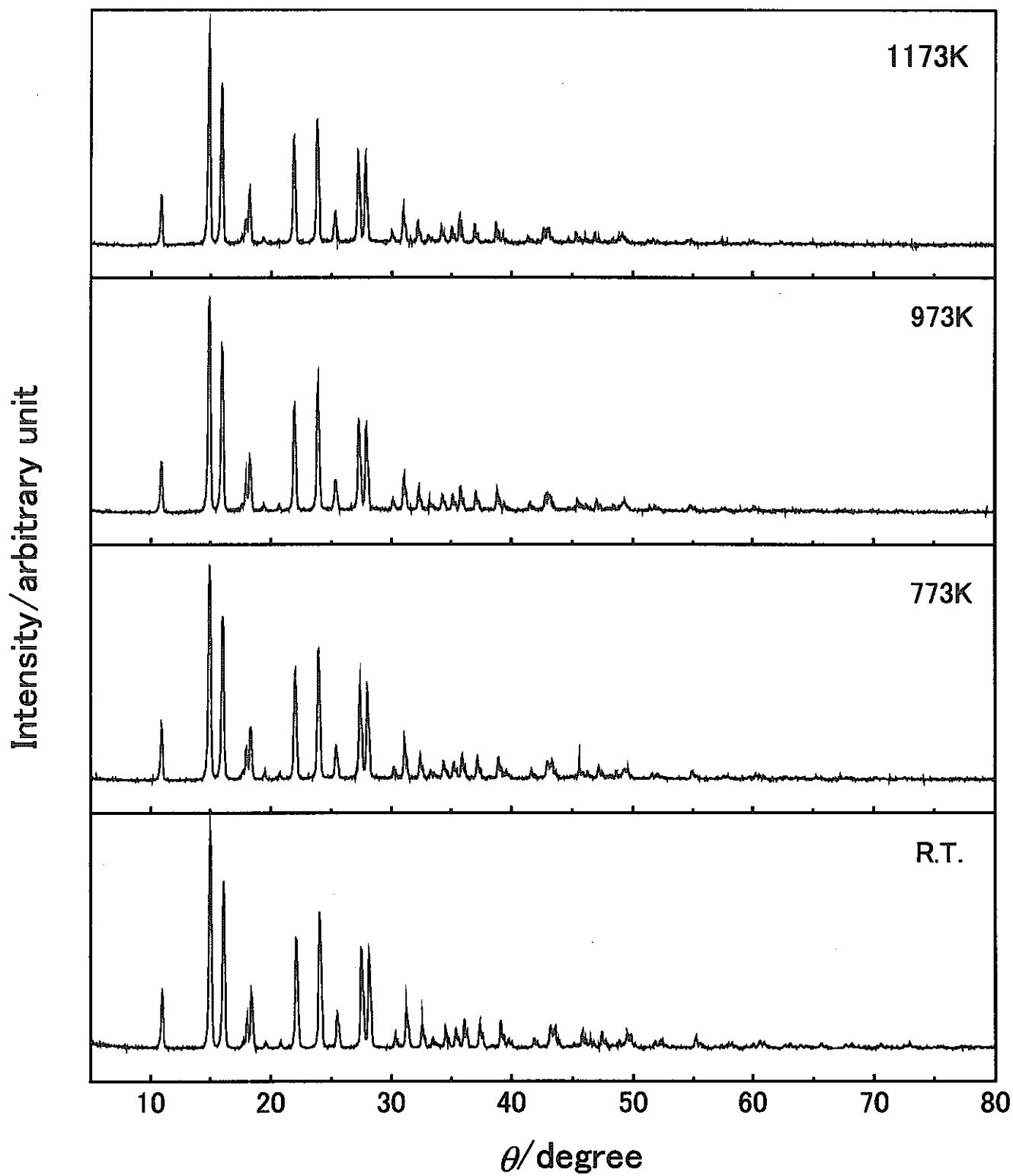


図 3. 2. 2  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X線回折パターン の 温度変化

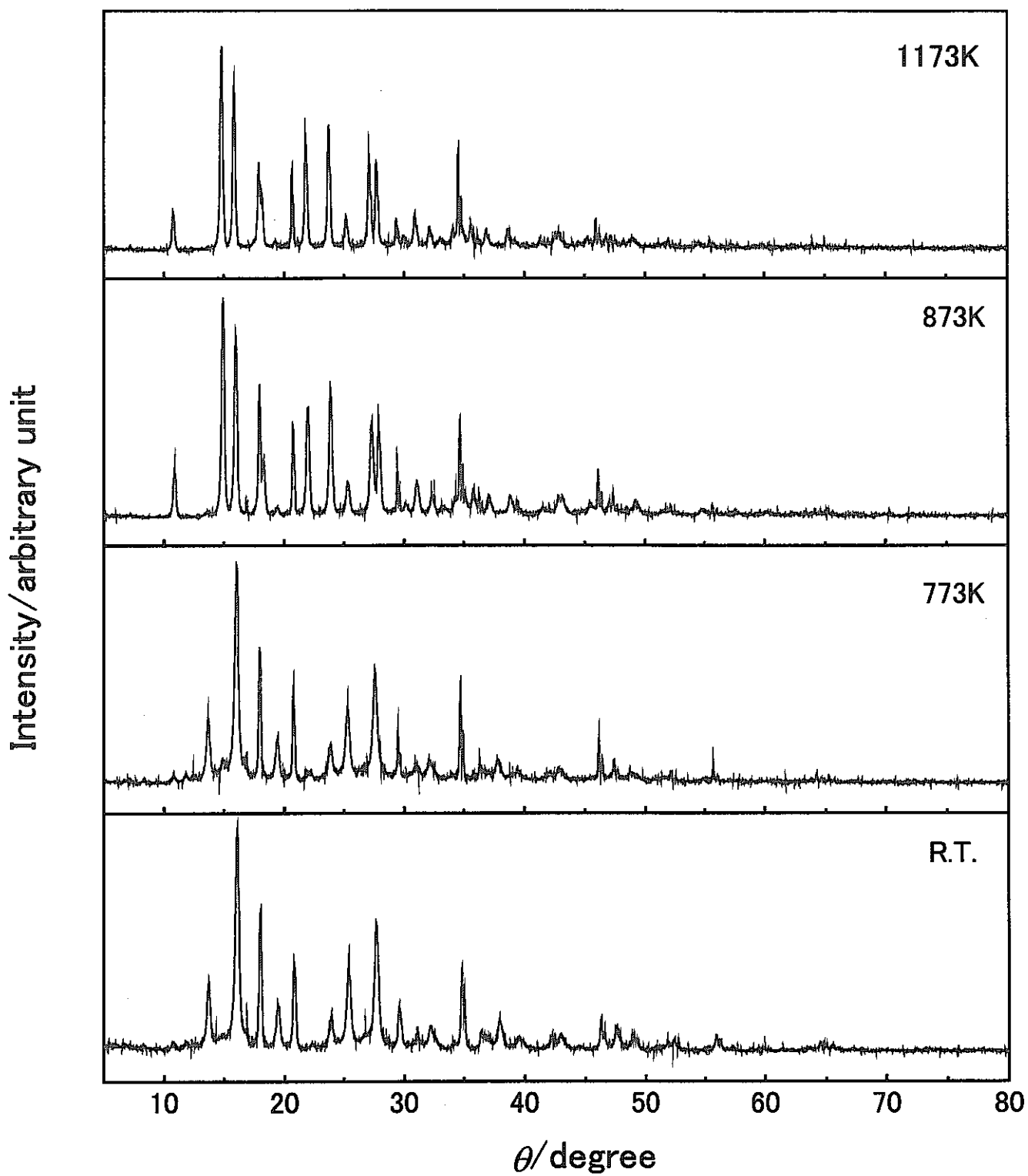


図 3. 2. 3  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の X 線回折パターンの温度変化

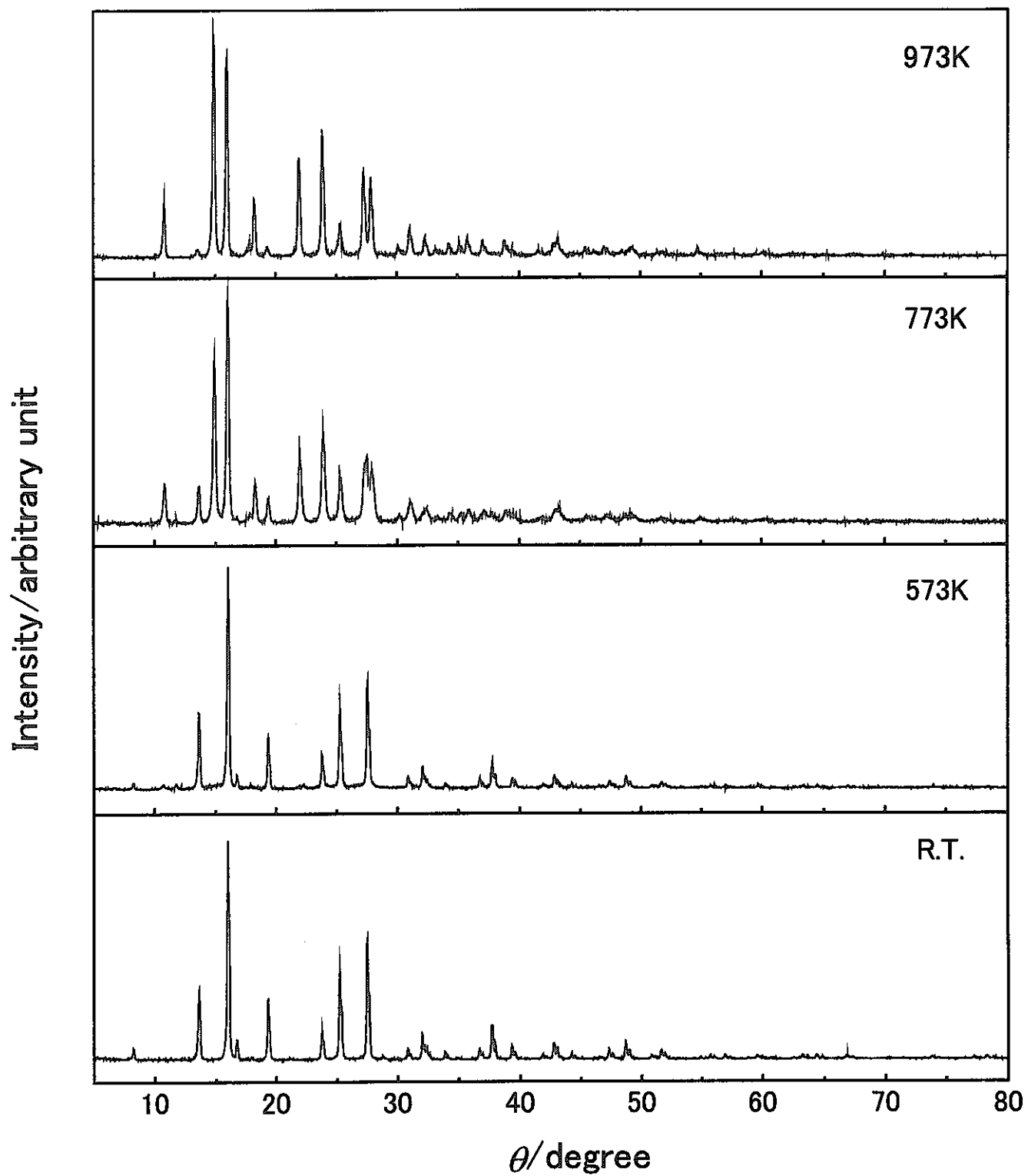


図 3. 2. 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の X 線回折パターンの温度変化

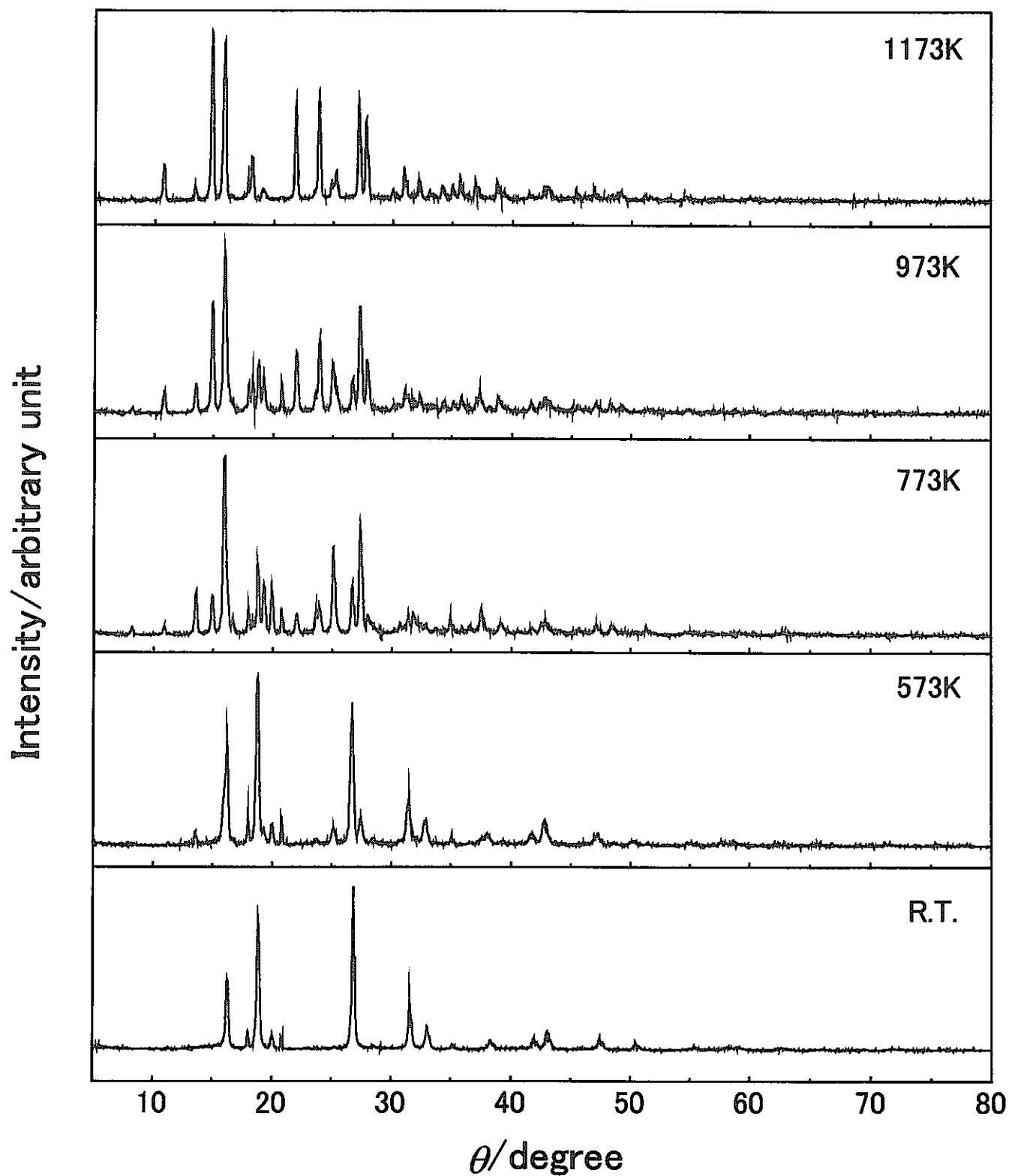
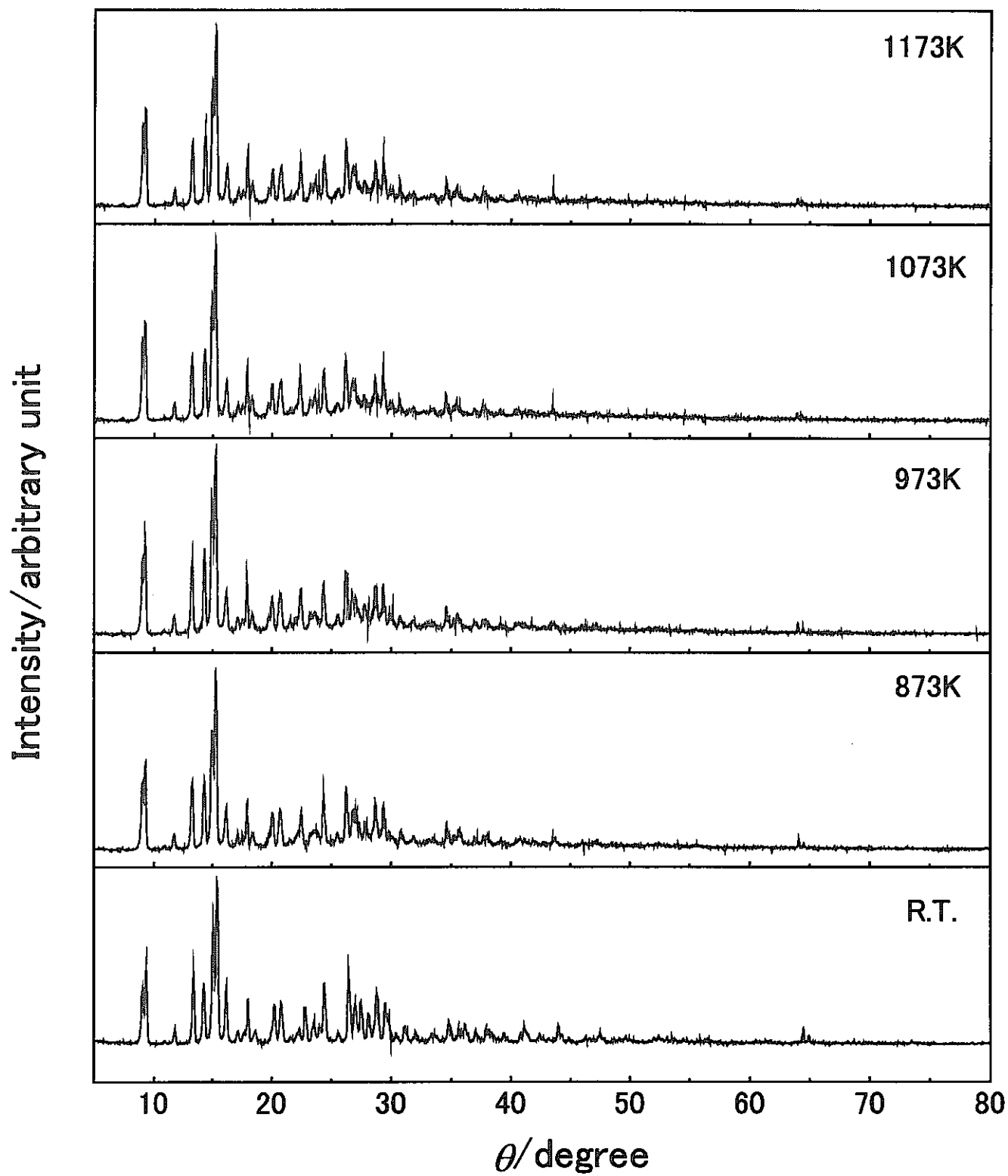
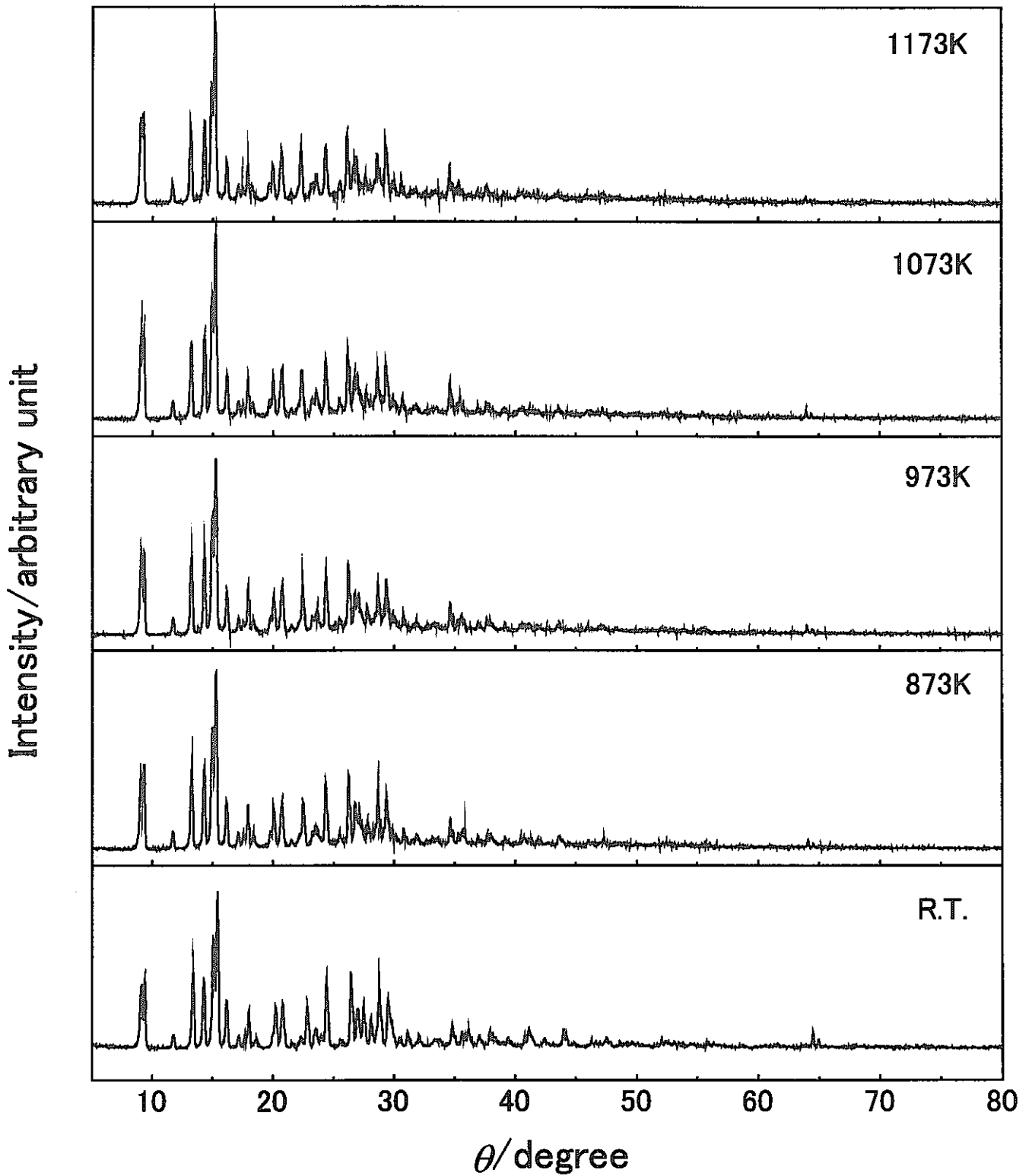


図 3. 2. 5 FeO の X 線回折パターンの温度変化



図 3. 2. 6 市販の NaFeO<sub>2</sub> の X線回折パターン の 温度変化

図 3. 2. 7 合成  $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$  の X 線回折パターンの温度変化