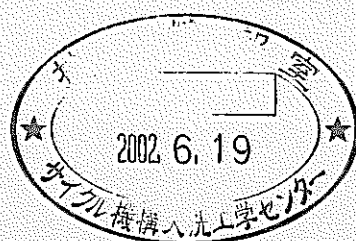


ラマン分光分析法を用いた NaFe 複合酸化物の分析
(研究報告)



2002年3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

ラマン分光分析法を用いた NaFe 複合酸化物の分析
(研究報告)

上野文義*、大鳥範和**

要 旨

空気中に曝された高温の金属ナトリウムは、空気中の酸素や水分と反応して Na_2O , Na_2O_2 , NaOH 等を発熱的に生成する。これらのナトリウム化合物が鉄鋼材料と接触して腐食反応を生じるとき、温度、塩基度、酸素ポテンシャルに依存して、 Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 等の NaFe 複合酸化物が形成されると考えられる。本研究では、NaFe 複合酸化物の結晶構造を明らかにするためのアプローチとしてレーザーラマン分光分析法を用い、室温におけるラマンスペクトルの基礎的なデータを得ることを目的に、合成された高純度の Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 に対する測定を実施した。また、市販の NaFe 化合物に対するラマン分光測定の結果と比較し、これら化合物のスペクトルの特徴を調べた。

その結果、上記 3 種の NaFe 複合酸化物の室温でのスペクトルの特徴を明らかにすることができた。同時にこれら化合物のラマン分光分析に適切な励起レーザー出力範囲が見いだされ、高い出力では不可逆的にスペクトルが変化することが明らかとなった。また、 Na_4FeO_3 を Ar ガス中で 573K まで加熱した場合、レーザー出力を変化させた場合と同様にスペクトルが不可逆的に変化することもわかった。

* 大洗工学センター 要素技術開発部 新材料研究グループ

** 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)

A Study on Sodium Iron Oxides by Laser Raman Spectroscopy

Fumiyoshi Ueno*, Norikazu Ohtori**

Abstract

High-temperature sodium on exposure to the air produces a corrosive melt including Na_2O , Na_2O_2 and NaOH . If the melt contacts with steel, corrosion reaction occurs and several sodium-iron complex oxides (Na_4FeO_3 , Na_5FeO_4 , Na_3FeO_3 , etc.) produce depending on temperature, basicity and oxygen potential. In this study, as an approach to clarify the crystalline structure of the complex oxides, laser Raman measurements of the complex oxides were carried out to obtain fundamental Raman spectra of synthesized pure Na_4FeO_3 , Na_3FeO_3 and Na_5FeO_4 in room temperature. Additionally, the results were compared with commercially available sodium-iron compounds and distinguishable patterns in the typical spectra of each complex oxide were examined.

As the results, the distinguishable patterns were found for each oxide. Moreover, irreversible changes of the spectra under exposure to the higher laser power were found out so that appropriate laser power was recognized for Raman analysis of the complex oxides. In addition, the same irreversible spectra change was also found under high temperature up to 573K in Ar gas atmosphere as under exposure to the higher laser power.

* Advanced Material Research Group, Advanced Technology Division, Oarai Engineering Center
** Visiting Research Fellow, Advanced Material Research 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	2
3. 実験結果	3
3.1 Na_4FeO_3 の分析結果	3
3.2 Na_3FeO_3 及び Na_5FeO_4 の分析結果	3
4. 考 察	5
5. まとめ	6
参考文献	7

図表リスト

表1	ラマンスペクトル測定条件.....	8
図1	Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの励起レーザー出力による変化.....	9
図2	Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの温度変化.....	11
図3	Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの温度及び励起レーザー出力による変化の比較.....	13
図4	Na_4FeO_3 の加熱前後の XRD スペクトルの比較.....	15
図5	Na_3FeO_3 の室温のラマンスペクトル.....	16
図6	Na_5FeO_4 のラマンスペクトルの励起レーザー出力による変化.....	17
図7	Na_4FeO_3 と $\beta\text{-NaFeO}_2$ の室温のラマンスペクトルの比較.....	19

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を契機とした原因究明のための実験等によって確認され、酸素ポテンシャルの極めて低い場合には Na_4FeO_3 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(Ref.1)。これらの化合物の物理的及び化学的な基礎物性データは少なく、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(Ref.2-3)があるのみである。すなわち、これらの化合物の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しない。NaFe 複合酸化物の生成機構を明らかにするためには、結晶構造及びその温度変化を調べ、Fe の価数の変化、 Na_2O の負荷反応に伴う構造変化の様子等を明らかにする必要がある。

本研究では、NaFe 複合酸化物の結晶構造の温度変化を調べるためのアプローチとして、ラマン分光分析法を採用した。しかし、NaFe 複合酸化物のラマンスペクトルデータは全くないので、最初の段階として、室温でのデータを取得することを目的に、合成された高純度の Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 (Ref.4)を用いてラマンスペクトル測定を実施した。

これまでの研究(Ref.5-7)において、市販の試薬を用いて NaFe 複合酸化物(NaFeO_2)の室温から最高 800°C までの基本的なラマンスペクトルデータの取得を行っている。本研究では、これらのデータとの比較を行い、 Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 の室温におけるスペクトルの特徴を調べた。

2. 実験方法

分析に用いた試薬は別の報告書(Ref.4)に示された方法で合成した。試薬の純度は raman スペクトル測定には十分に高いものであり、合成後は Ar ガスグローブボックス中(通常状態で露点 -80°C 、酸素濃度 1ppm 程度)にて密閉容器中に保管していた。試料は使用直前に密閉容器から取り出し、同じく密閉性の使用加熱容器に移した。

測定に用いた試料加熱容器は、断熱材等に吸着された水分を除去する目的で、実験直前に Ar ガス置換したグローブボックス中で $400^{\circ}\text{C} \times 3$ 時間以上乾燥処理を行った。試料は Ar ガスグローブボックス中で Zr セルに入れて試料加熱容器に格納し、密封した。この容器をラマン分光分析装置に取り付け、密封した状態のまま、雰囲気制御は行わずに、室温にてラマン分光測定を行った。なお、 Na_4FeO_3 については 573K まで加熱してラマン分光測定を行った。

レーザー光による被曝の影響を調べるため、出力を $20 \sim 100\text{mW}$ の間で徐々に増大させながらスペクトルを繰り返し測定した。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。

その他の詳細なラマン分析方法については、既報(Ref.5-7)と同様である。

Na_4FeO_3 の XRD 分析は、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。

3. 実験結果

3. 1 Na_4FeO_3 の分析結果

図1に励起レーザーの出力を変化した場合の Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの変化を示す。レーザー出力 20mW(同図(a)及び(d))の場合、 Na_4FeO_3 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(同図(b)及び(e))、 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スポットは Na_4FeO_3 は濃い褐色から白色に変色した。さらに100mW出力にすると(同図(c)及び(f))、 600cm^{-1} のピークは見られなくなり、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、 Na_4FeO_3 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2に室温から 573K まで昇温した場合の Na_4FeO_3 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 の間では 600cm^{-1} のピークは小さくなり、670 及び 1450cm^{-1} 付近にピークが現われた(同図(b)(c)(f)(g))。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にはなかった。この現象はレーザー出力を増大させた場合と似ている。

図3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 Na_4FeO_3 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。このピークのシフトが試料の組成変化に起因するものかどうかを確認するため、573K まで加熱前後の試料の XRD 分析を実施したところ、図4に示すように高純度の Na_4FeO_3 の結晶構造を維持していることを確認した。このことから、このピークのシフトはレーザー照射による摂動で Na_4FeO_3 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 Na_3FeO_3 の及び Na_5FeO_4 の分析結果

図5に Na_3FeO_3 の室温のラマンスペクトル測定結果を示す。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。

図 6 には Na_5FeO_4 のラマンスペクトルの励起レーザー出力による変化を示す。 Na_5FeO_4 の場合は、 Na_3FeO_3 の場合と異なり、励起レーザー出力を 20mW から 100mW に増加してもピークのシフトは起こらなかった。いずれのレーザー出力においてもピークは、 $240, 380$ 及び 640 cm^{-1} 付近に認められた。ただし、レーザー出力 100mW の時には 640 cm^{-1} 付近のピーク強度が著しく低下した。

4. 考 察

得られた NaFe 複合酸化物のスペクトルを比較する。3. の結果から、室温において分析した 3 つの NaFe 複合酸化物のスペクトルでは、共通して $600\sim 700\text{cm}^{-1}$ 付近にピークが観察された。このうち、 Na_4FeO_3 の場合は 600cm^{-1} 付近に、 Na_5FeO_3 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、 Na_5FeO_4 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は可能であるので、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。確認のため、図 7 において Na_4FeO_3 と市販の $\beta\text{-NaFeO}_2$ のスペクトルとの比較を行った。 $\beta\text{-NaFeO}_2$ のスペクトルの特徴的なピークは 600cm^{-1} 付近の他、 720 及び 1440cm^{-1} 付近に観測され、 Na_4FeO_3 のスペクトルとは異なっていた。 Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 及び $\beta\text{-NaFeO}_2$ 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区別ができることが明らかとなった。

一方、 Na_4FeO_3 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 Na_4FeO_3 の結晶が何らかの微視的変化を起こしたためと考えられるが、 Na_4FeO_3 の結晶構造に関する研究例(Ref.9)は少ないため、この説明をすること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。 Na_5FeO_4 では励起レーザー出力 $20\sim 100\text{mW}$ の範囲では、ピークのシフトが起こらなかった。 Na_4FeO_3 はきわめて低い酸素ポテンシャル下でなければ生成しないものであり、Fe の 2 価の化合物であることから、熱的に安定性が低いと考えられる。一方、 Na_5FeO_4 は前者に比べて高い酸素ポテンシャル下で生成する Fe の 3 価の化合物であることから、熱的には比較的安定であると考えられる。このことと結晶構造の違いとの関連性について明らかにするには、上記のように第一原理計算等による解析を行う必要があり、今後の課題としたい。

5. まとめ

NaFe 複合酸化物の結晶構造の温度変化を調べるための基礎データとするため、合成された高純度の Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 を用いて、これらの室温でのラマンスペクトルデータを取得することを目的に、ラマン分光測定を実施した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) Na_4FeO_3 、 Na_5FeO_4 、 Na_3FeO_3 の室温における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区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による摂動によりピークのシフトが認められた。
- (3) Na_5FeO_4 では、レーザー出力増加によるピークのシフトは認められなかった。

参考文献

- 1) 青砥紀身、「大気中ナトリウム漏洩流下部における鉄系材料の腐食機構」、動燃技報、No.103、pp.35-45 (1997)
- 2) 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)
- 3) 山脇道夫、小野双葉、山口憲司、古川智弘、上野文義、青砥紀身、“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)
- 4) 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)
- 5) 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”、PNC TJ9642 98-001 (1998)
- 6) 上野文義、大鳥範和、“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”、JNC TN9400 2000-097 (2000)
- 7) 上野文義、大鳥範和、“ラマン分光法を用いた高温ナトリウム酸化物の分析”、第 32 回溶融塩化学討論会講演要旨集 pp.79~80 (2000)
- 8) 上野文義、大鳥範和、“NaFe 複合酸化物のラマン分光分析”、第 33 回溶融塩討論会要旨集 pp.47~48 (2001)
- 9) 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 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	中心波数 (cm^{-1})	測定時間 (s)
Na_4FeO_3	488	20, 40, 100	R.T., 373, 473, 573	Ar	600, 1400	1200
Na_5FeO_4	488	20, 40, 60, 80, 100	R.T	Ar	400, 600	1200
Na_3FeO_3	488	20	R.T.	Ar	400, 900	1200

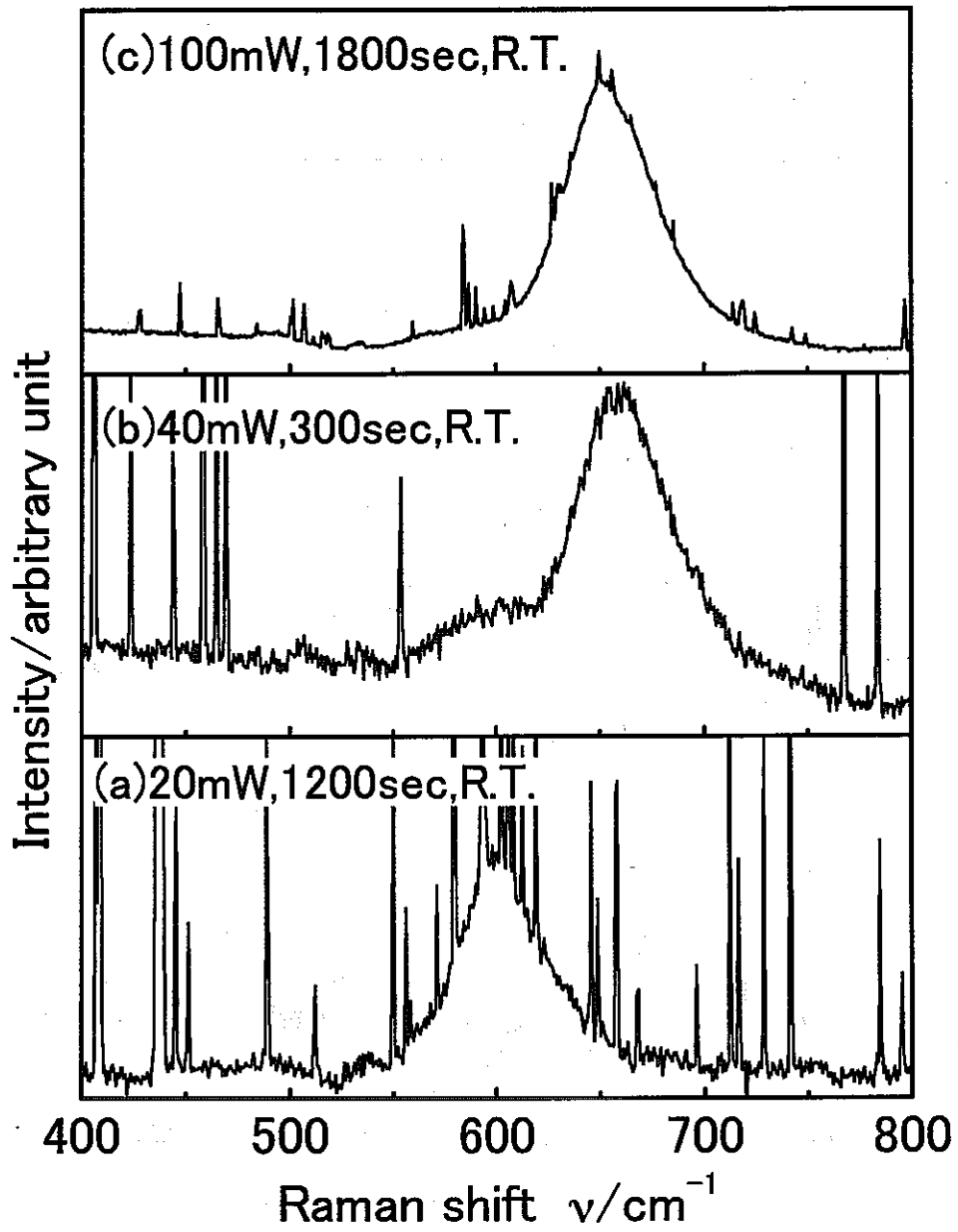


図1 Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの励起レーザー出力による変化(その1)

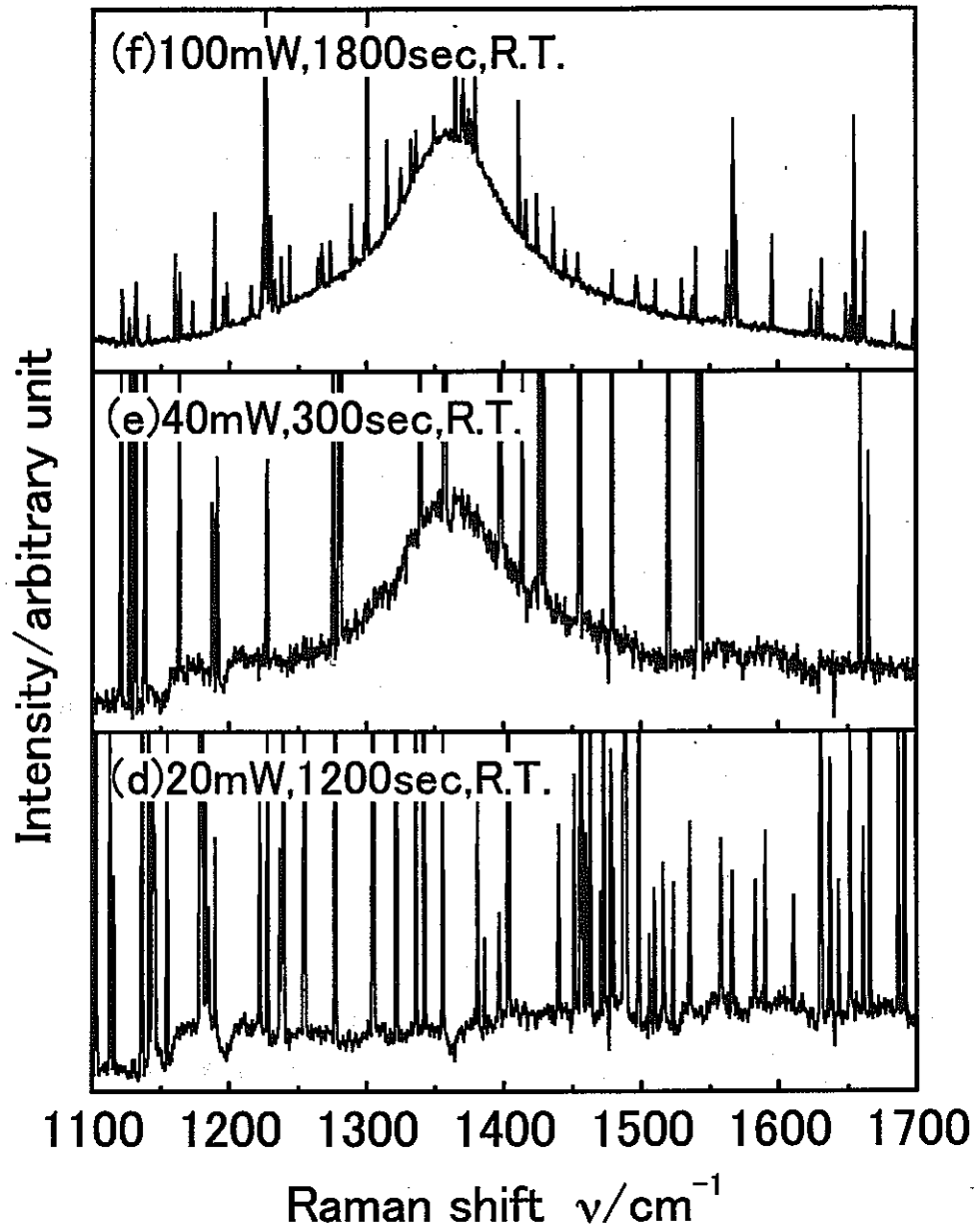


図1 Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの励起レーザー出力による変化(その2)

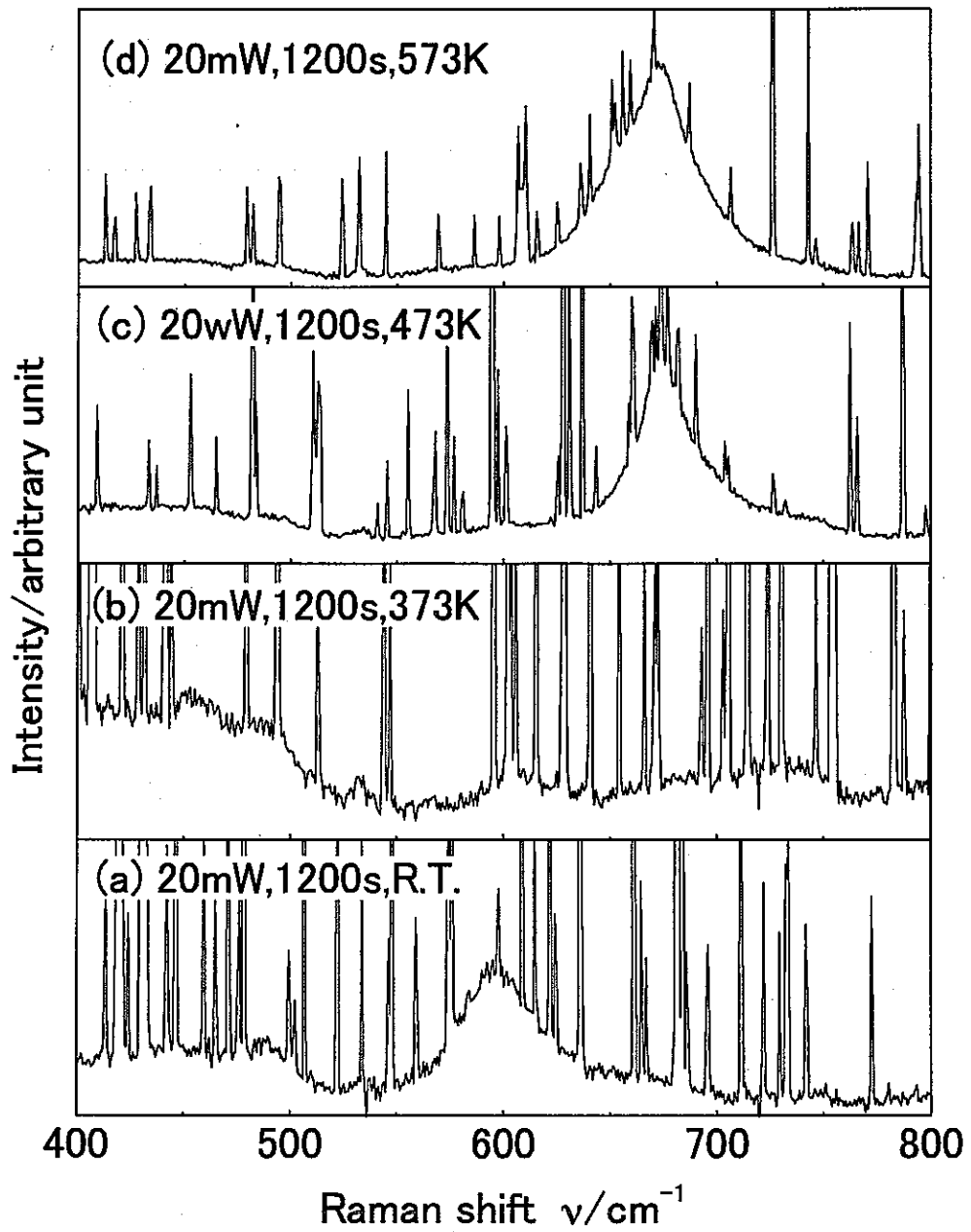


図2 Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの温度変化(その1)

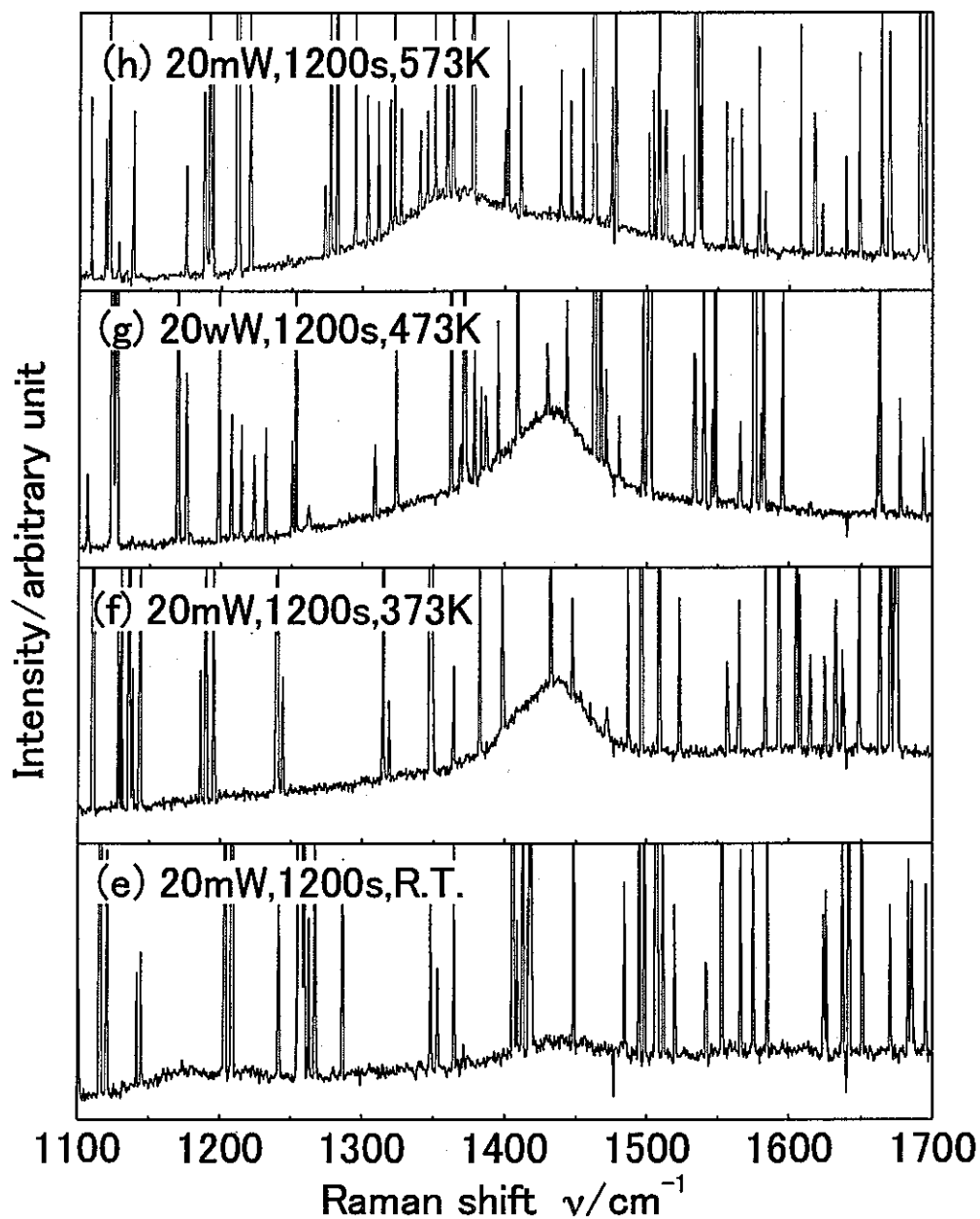


図2 Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの温度変化(その2)

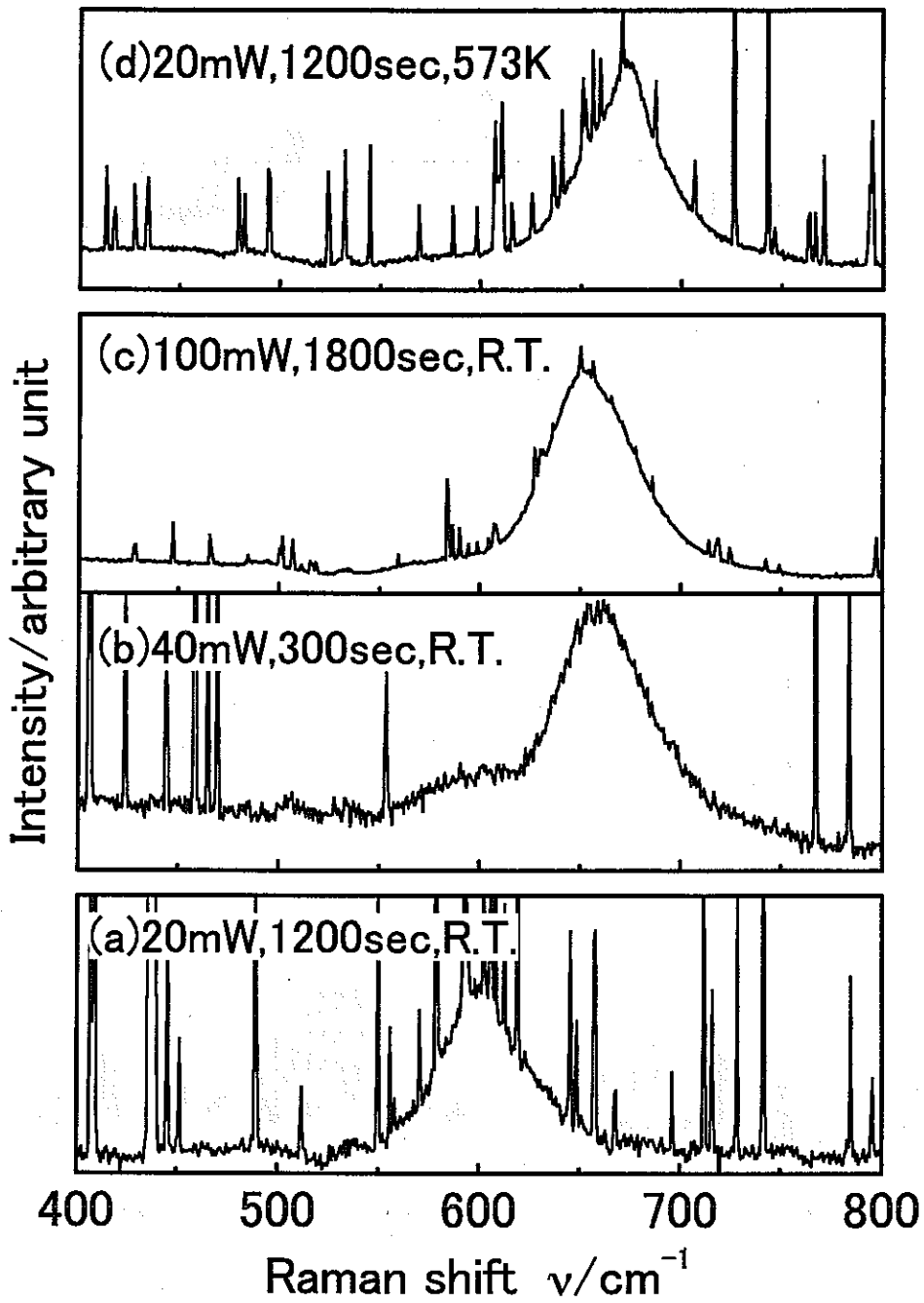


図3 Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの温度及び励起レーザー出力による変化の比較(その1)

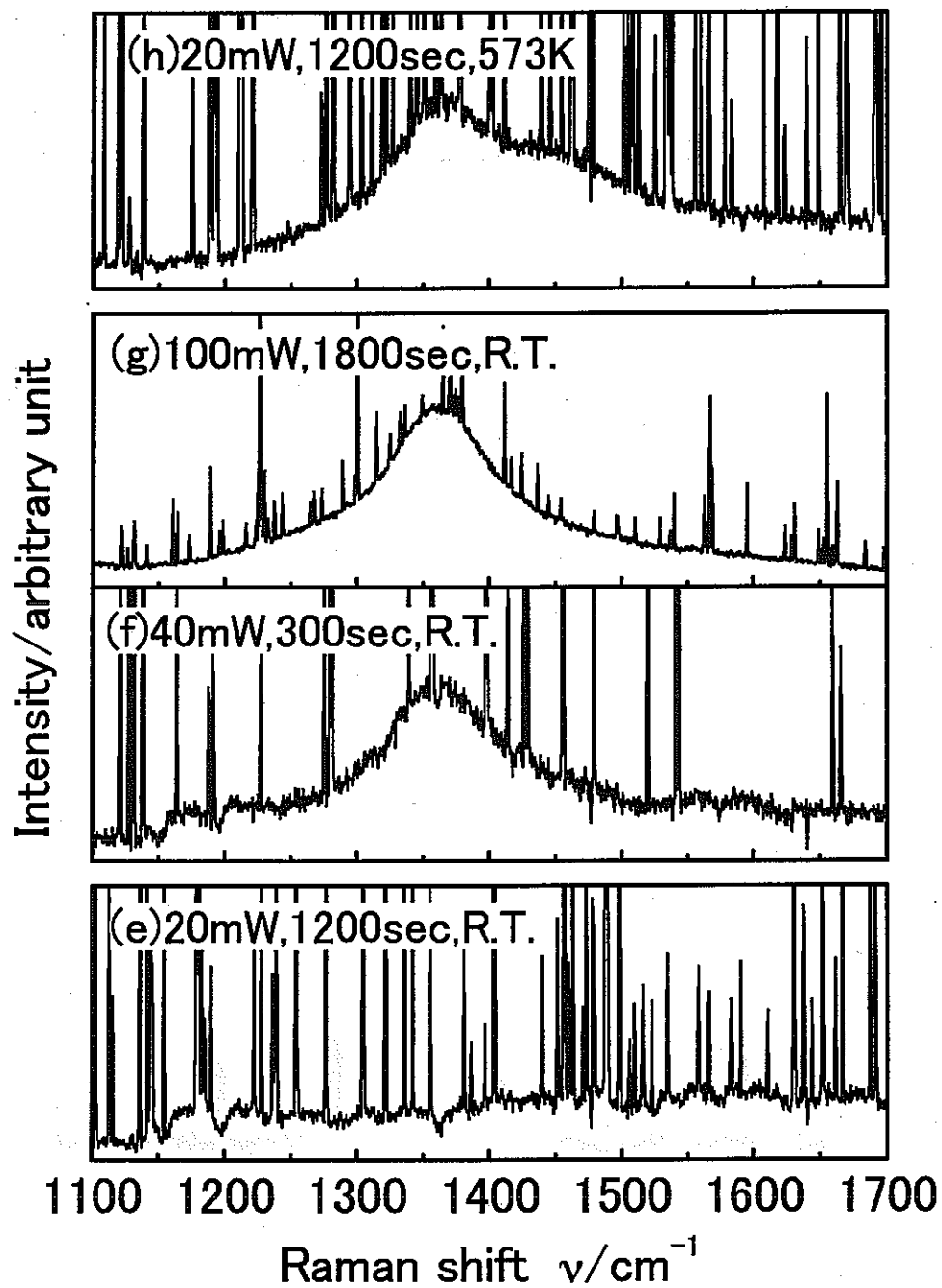


図3 Na_4FeO_3 のラマンスペクトルの温度及び励起レーザー出力による変化の比較(その2)

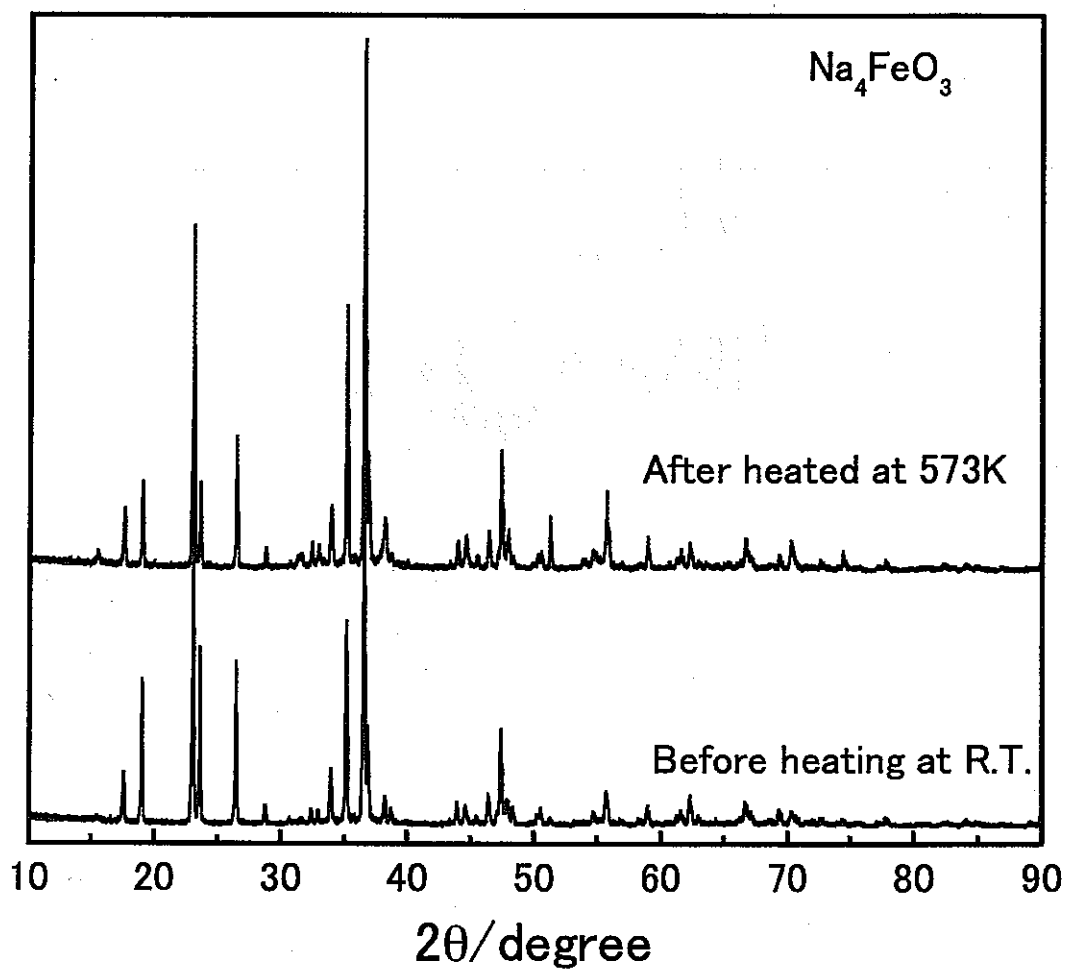


図4 Na_4FeO_3 の加熱前後の XRD スペクトルの比較

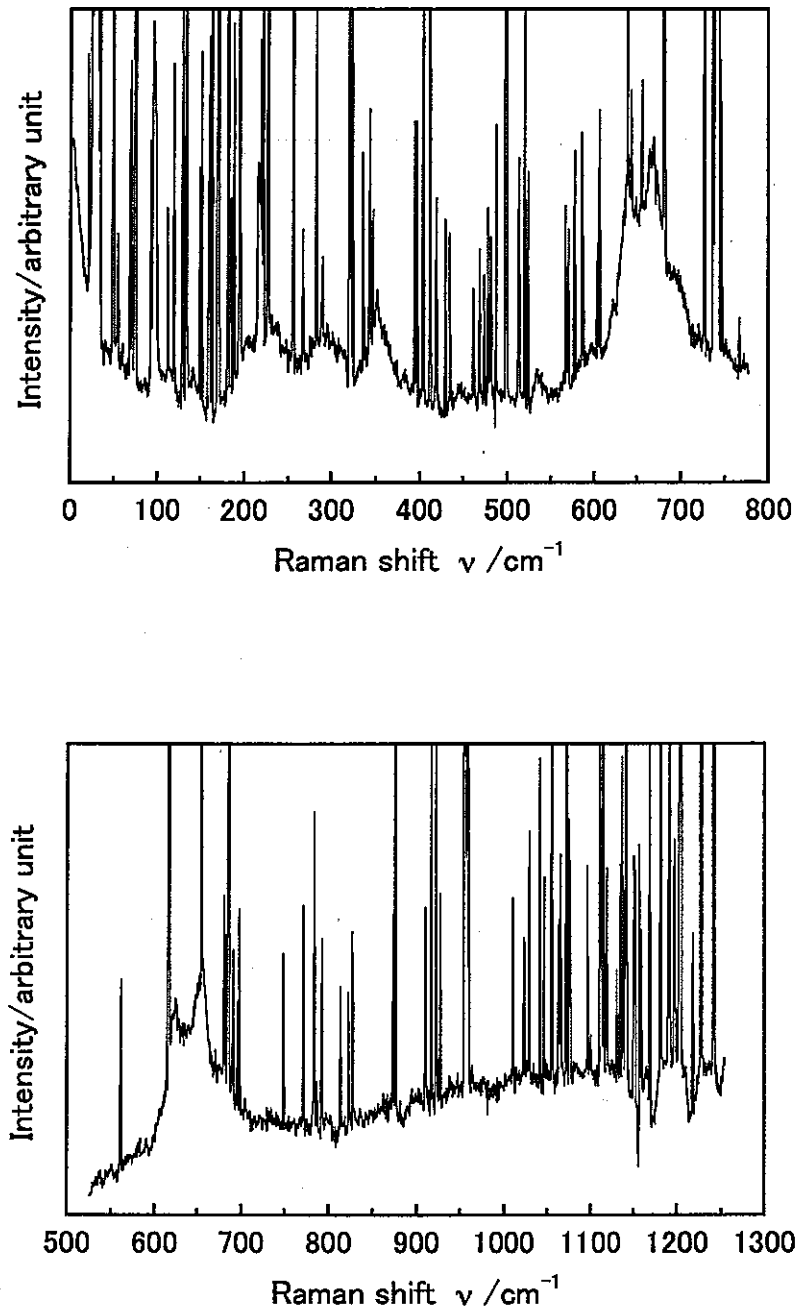


図5 Na_3FeO_3 の室温のラマンスペクトル

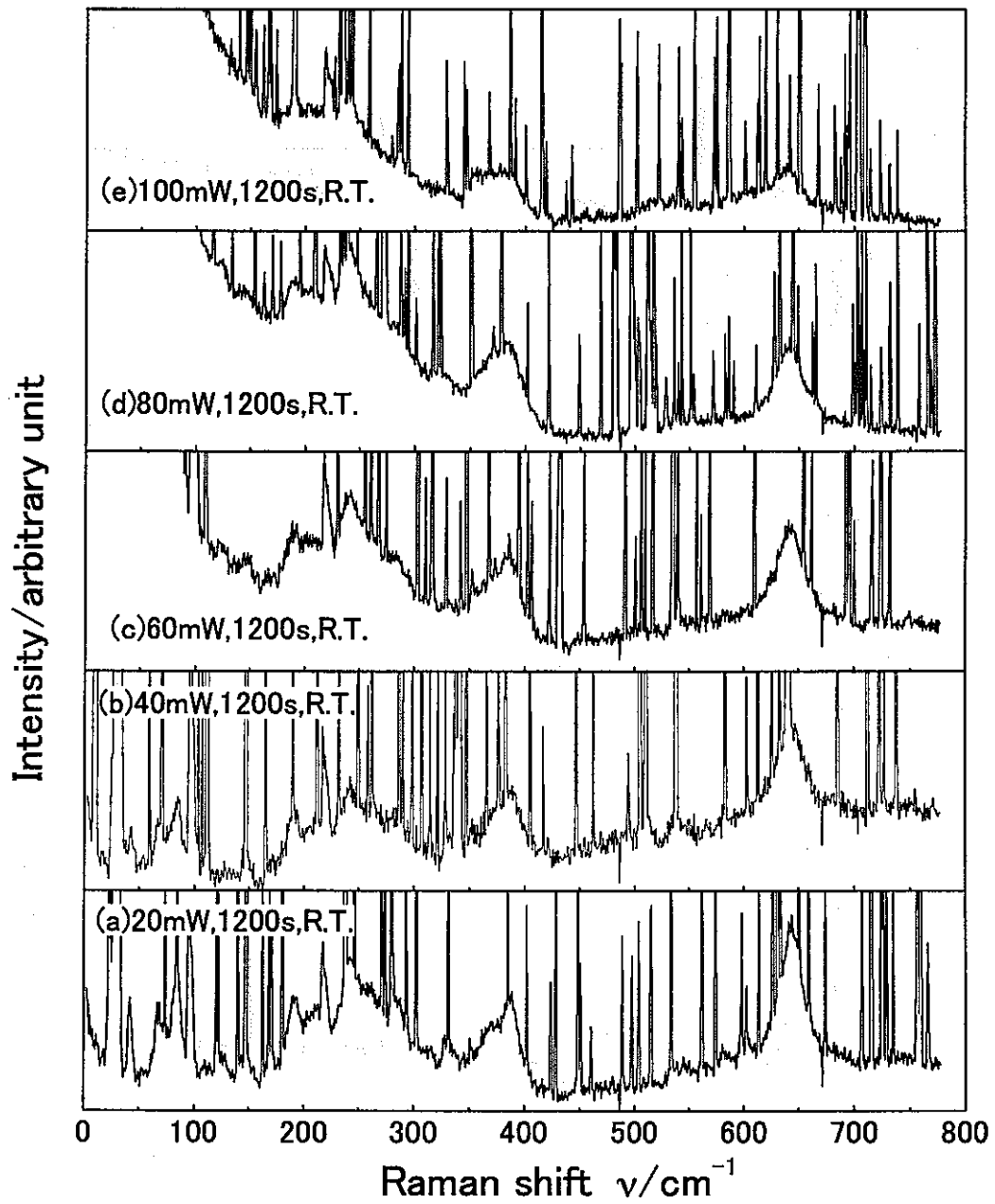


図6 Na_5FeO_4 のラマンスペクトルの励起レーザー出力による変化(その1)

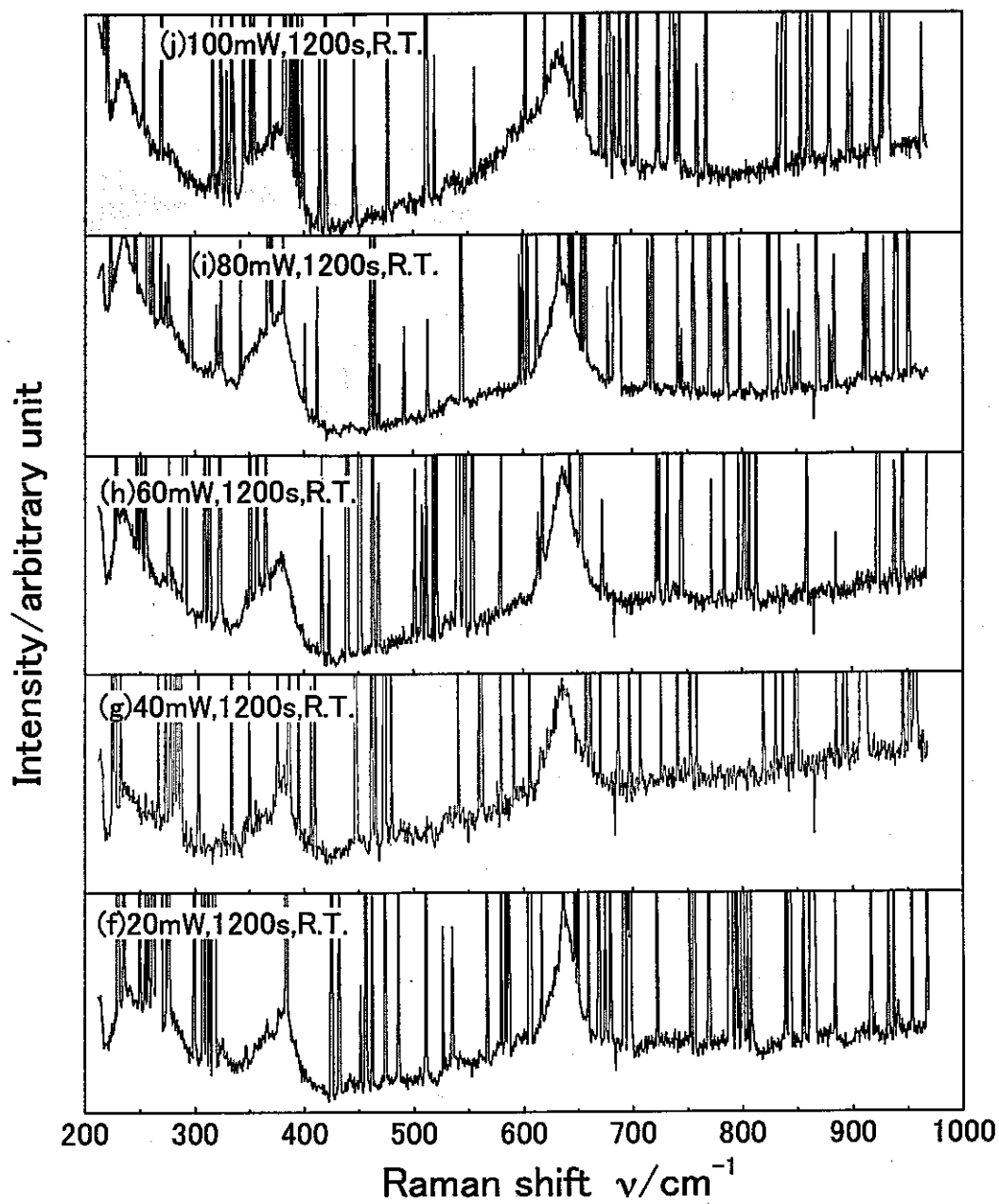


図6 Na_5FeO_4 のラマンスペクトルの励起レーザー出力による変化(その2)

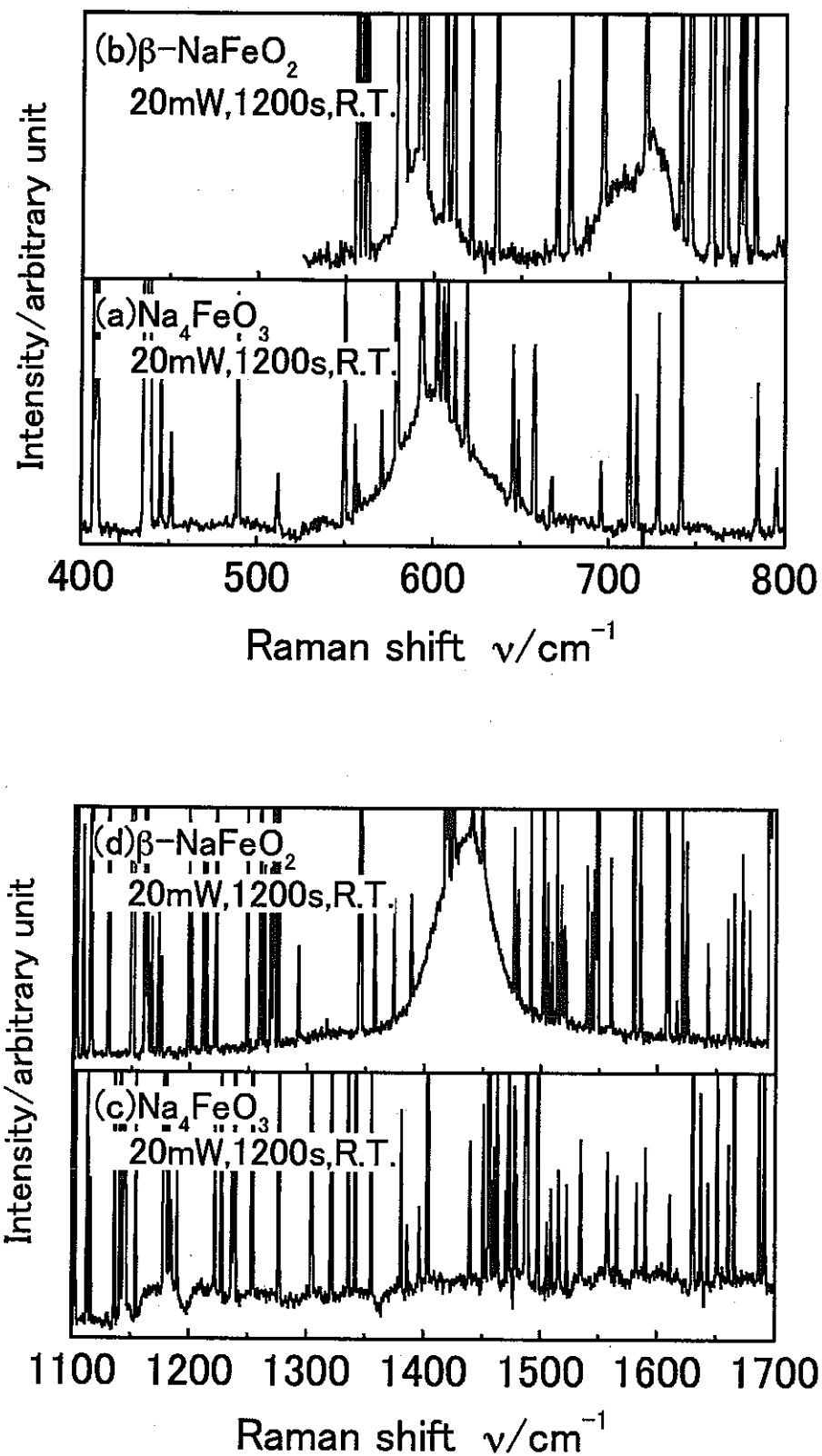


図7 Na₄FeO₃と β -NaFeO₂の室温のラマンスペクトルの比較