

CNIC-01102

SINPC-0005



CN9700471

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE
AND TECHNOLOGY REPORT

一氧化碳对金属铀表层及氧化物的影响

INFLUENCE OF CARBON MONOXIDE TO THE SURFACE
LAYER OF URANIUM METAL AND ITS OXIDES

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

VOL 20 第 09



汪小琳：西南核物理与化学研究所副研究员。1985年毕业于四川大学化学系，1988年在西南核物理与化学研究所获核化学硕士学位。

WANG Xiaoling: Associate professor of Southwestern Institute of Nuclear Physics and Chemistry (SWINPC). Graduated from Chemistry Department of Sichuan University in 1985, and received MS degree in nuclear chemistry at SWINPC in 1988.

CNIC-01102

SINPC-0005

一氧化碳对金属铀表层及氧化物的影响

汪小琳 傅依备 谢仁寿 黄瑞良

(西南核物理与化学研究所, 成都)

摘 要

用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析研究了金属铀表层和八氧化三铀的表面结构以及一氧化碳对其表面结构的影响。在一氧化碳气氛中金属铀表层氧化物和八氧化三铀中氧含量减少, O/U 比值分别下降了 7.2% 和 8.0%。研究表明, 一氧化碳气氛可抑制金属铀表面及其氧化物的进一步氧化。

Influence of Carbon Monoxide to the Surface Layer of Uranium Metal and Its Oxides*

(In Chinese)

WANG Xiaolin FU Yibei XIE Renshou HUANG Ruiliang
(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu)

ABSTRACT

The surface structures of uranium metal and triuranium octaoxide (U_3O_8) and the influence of carbon monoxide to the surface layers have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After exposure to carbon monoxide, contents of oxygen in the surface oxides of uranium metal and U_3O_8 are decreased and O/U ratios decrease 7.2%, 8.0% respectively. The investigation indicated the surface layers of uranium metal and its oxides were forbidden to further oxidation in the atmosphere of carbon monoxide.

* The Subject Supported by China Academy of Engineering Physics.

金属铀等核材料的腐蚀是一个具有重要应用背景的研究课题，并在近几年引起了广泛的关注。由于环境气氛中存在大量的 O_2 和 H_2O (汽) 等，核材料的表面总会发生吸湿、氧化、腐蚀等物理和化学过程，由此而导致的力学效应使材料失效、老化，从而影响了核材料的性能和质量。所以必须探索一种有效的气体环境，使核材料的表面钝化或缓解腐蚀，以达到保护和长期贮存的目的。因此，研究金属铀及其氧化物与活性气体分子的相互作用对理解发生在铀系金属元素气-固界面反应的过程极其有意义。

有关铀在 O_2 , H_2O (汽) 或混合体系中的腐蚀已进行了很多研究，并已有综述^[1,2]。尽管对铀的氧化反应认识已取得了长足的进步，但目前对氧化反应过程的认识仍是不完整的，仍有许多问题有待进一步研究。特别是有关抗腐蚀的应用研究尚未见公开报道，如 U-CO 体系的表面化学系统研究。碳和铀原子间强烈的相互作用可能会对氧和水蒸气在铀表面的吸附以及氧化反应产生一定影响。本工作主要是用 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行了金属铀表层和八氧化三铀的表面化学研究以及一氧化碳对其表面结构的影响。研究结果表明，一氧化碳气氛对铀的氧化物表面有一定的还原效果，可抑制金属铀表面及其氧化物的进一步氧化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试剂 金属铀片选用贫化铀，密度为 $19.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ； U_3O_8 ，纯度为 99.945%，国营四〇四厂产品； CO ，纯度为 99.99%，西南化工研究院产品；其它化学试剂为分析纯。

1.1.2 仪器 表面分析仪为 KRATOS XSAM-800 电子能谱仪，选用 $Al \text{ K}\alpha$ 射线。反应室真空度 $5.0 \mu\text{Pa}$ ，测量室工作真空度 $0.05 \mu\text{Pa}$ 。工作电压 13 kV，电流 25 mA。表面荷电效应对结合能的影响用污染的碳峰 $C 1s \text{ } 285.0 \text{ eV}$ 进行校正。气相色谱仪为 PE9000 型 (Auto System GC, PE 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 试样处理

金属铀片 ($\phi 8.2 \times 1 \text{ mm}$) 在 5 mol/L 硝酸中煮洗 10 min，然后用二次去离子水、丙酮淋洗。试样送入电子能谱仪反应室后，用氩离子枪清洁表面 ($50 \mu\text{Pa}$)，工作电压 4 kV，样品电流 $0.4 \mu\text{A}$ 。

U_3O_8 为粉末试样，实验前压片制样 $\phi 8.2 \times 1 \text{ mm}$ 。

1.2.2 一氧化碳与铀表层、八氧化三铀表面作用的 XPS 分析

经 1.2.1 处理后的试样，送测量室表征分析。然后在反应室动态气氛下 ($3.0 \sim 5.0 \text{ mPa}$) 通入 CO ，送测量室表征分析。

1.2.3 一氧化碳与金属铀表面氧化层作用的气相色谱分析

铀片试样经化学清洗后装入玻璃反应瓶，与空白反应瓶一起联接真空反应系统。在系统真空度达 0.64 mPa 30 min 后，通入 0.1 MPa 的 CO 。静态保持两天后用气相色谱仪分析 CO_2 含量的变化。

2 结果与讨论

2.1 一氧化碳与金属铀片表层作用的研究

2.1.1 金属铀片表层 XPS 的分析

金属铀片表层 XPS 的谱图中 U 4f_{7/2}, U 4f_{5/2} 结合能分别为 380.2 eV, 391.0 eV。这表明表层为氧化物, 主要成分为 UO₂。这是因为金属铀极易氧化。尽管对表面进行了化学清洗, 但在微量的 O₂, H₂O (v) 等条件下表面也极易发生氧化反应, 形成 UO₂ 或 UO_{2+x}。经过比较发现, 铀试样化学清洗后其 XPS 谱图是有变化的。图 1 表明清洗后的试样 U 4f 峰变窄了, 这说明金属铀表层氧化物由外向里是 UO_{2+x} 和 UO₂。该推断和谱图与文献报道^[3]是一致的。

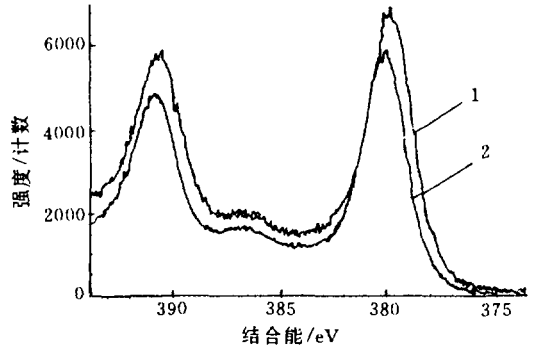


图 1 铀试样化学清洗后 U 4f 谱变化比较图
1——化学清洗前; 2——化学清洗后。

2.1.2 一氧化碳与铀片表层作用的 XPS 分析

实验结果表明在 CO 进样量小时 (如通气 5~10 h), CO 对 UO₂ 作用不明显。当通入 CO 累计量达 1×10⁷ L (通气约 160 h, 1L=0.133 mPa·s) 时, U 4f, O 1s 和 C 1s 的谱峰均有变化。

2.1.2.1 U 4f 谱图

图 2 为通 CO 气体前后铀试样的 U 4f 谱图比较。在 CO 进样量达 1×10⁷ L 后, U 4f 峰向低结合能方向移动 0.2~0.3 eV。由金属铀及其化合物的 U 4f_{7/2} 结合能变化 (参见表 1) 可知, 铀试样表层氧化物长时间置于 CO 气氛中可能局部被还原, UO₂ → UO_{2-x}。由于 UO_{2+x} 的形成是进一步形成氧化物的前提^[1], 这也表明一氧化碳气氛对铀表面的进一步氧化有抑制作用。

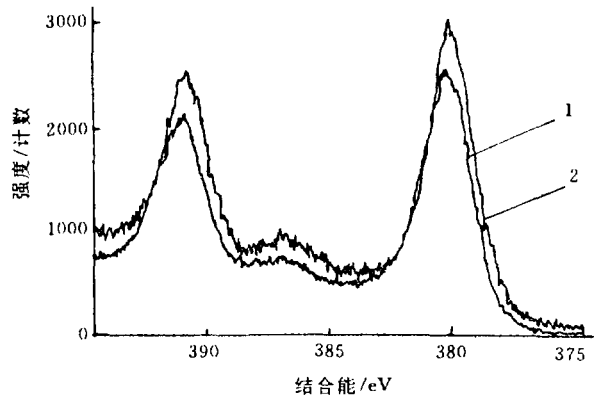


图 2 铀试样表层 U 4f 谱比较
1——未通气体 CO; 2——通入 1×10⁷ L CO 气体。

表 1 金属铀及氧化物的 U 4f_{7/2} 结合能

化合物	U 4f _{7/2} 结合能/eV	文献
U (金属)	377.1	4
UH ₃	378.5	4
UC	378.5	5
UD ₃	379.1	4
UO ₂	380.2	4
UO _{2.103}	380.7	6
U ₃ O ₈	381.1	6
UO ₃	381.9	6

在通 CO 气体后, 铀的 NOV 俄歇峰 (XAES) 也有明显的变化。

2.1.2.2 O 1s、C 1s 谱图

通 CO 气体后的铀试样 O 1s 谱变化也较大,但 O 1s 峰受干扰的因素太多。对通 CO 气体前后的 O 1s 谱进行拟合(图 3)可以发现代表 UO_2 的 O 1s (530.2 eV) 有明显变化。通 CO 气体后 UO_2 的 O 1s 减少了 10%。通过定量计算 O 1s/U 4f 也表明 O/U 比值降低了 7.2%,即氧的含量减少了 7.2%。由此可以推断 CO 与 U 试样表面氧化层作用后,氧化层中的氧部分与 CO 结合了。

C 1s 峰的变化主要在高结合能边出现了较为明显的小峰(见图 4),这是吸附的 CO_2 。显然,C 1s 峰的变化支持了根据 O 1s 变化而作出的推断,即由于 CO 使铀试样表面氧化层还原而生成了 CO_2 。

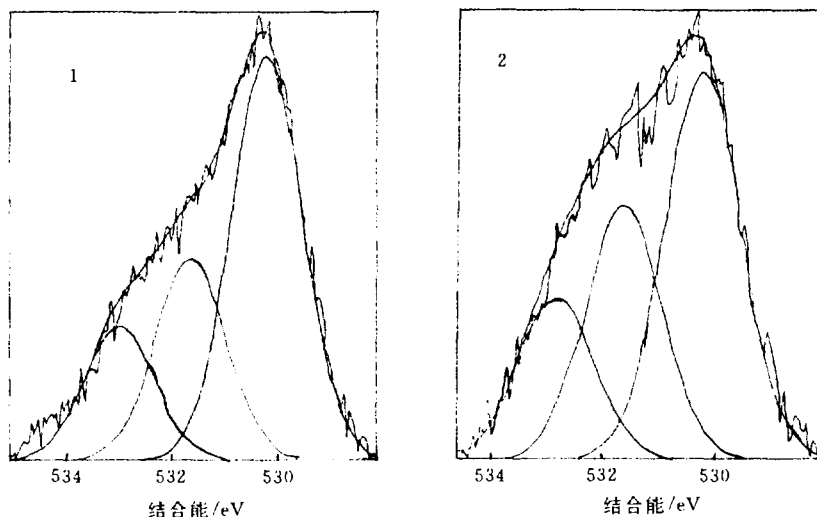


图 3 O 1s 的拟合谱

1——通入 CO 之前; 2——通入 1×10^7 L CO 气体。

2.1.3 一氧化碳与金属铀试样表层作用的气相色谱分析

XPS 分析表明,CO 使铀试样表面氧化层部分还原,氧化物中的氧减少,形成了 CO_2 并吸附在表面(见图 4)。但由于表面分析谱仪未配置残余气体分析装置而不能实时分析 CO_2 的含量变化。为了确证 CO_2 的含量变化,我们用气相色谱仪分析了密封体系中一氧化碳与铀试样静态放置两天后的气体成分。经与空白比对分析, CO_2 的含量上升了 11.0%。这进一步肯定了一氧化碳对金属铀表面氧化层的还原作用。

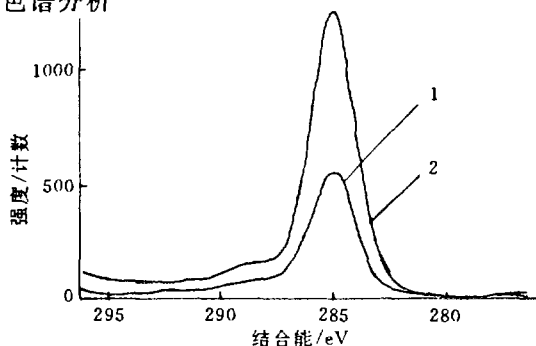


图 4 1×10^7 L CO 之后的铀试样 C 1s 谱

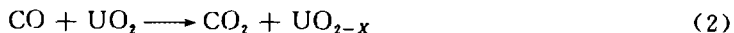
1——未通气体 CO; 2——通入 1×10^7 L CO 气体。

2.1.4 一氧化碳与金属铀表层作用的机理讨论

常温下 CO 在金属铀表面是化学解离吸附^[7],即



因此, CO 与铀表面氧化层作用的机理较为复杂。一种可能是解离的碳原子透过氧化层进入金属铀体内形成 UC^[7]; 另一种可能是还原性的 CO 夺走氧化物中的氧而形成 CO₂, 即



从前面的讨论可以看出, CO 与铀表面氧化层作用的 XPS 分析和气相色谱分析结果均支持了第二种机理假定。因为 XPS 谱图中未发现 UC 的 U 4f_{7/2} 峰 (378.5 eV) 和 C1s 峰 (282.0 eV)^[5]。因此不能假定解离吸附的 C 进入铀体内而形成了 UC。由于 CO₂ 含量增加的百分数 (11.0%) 与氧化物中氧的减少的百分比 (7.2%, 14%) 在趋势上相当一致, 考虑到 XPS U 4f 谱也向低结合能方向 (金属铀 U 4f 结合能方向) 位移 0.2~0.3 eV, 我们认为 (2) 式的机理假定可以成立。

2.2 一氧化碳与八氧化三铀表面作用的研究

2.2.1 U₃O₈ 表面结构 XPS 分析

图 5 给出了 U₃O₈ 的 XPS U 4f 谱图。从图谱中可得 U 4f_{5/2}、U 4f_{7/2} 结合能分别为 392.6 eV 和 381.7 eV, 该结果与文献值^[8,9]是一致的。但同时发现 U₃O₈ 的 U 4f 峰比较特别。主要表现在 U 4f_{5/2}, U 4f_{7/2} 均有凸肩; U 4f_{5/2} 高结合能端 7.0 eV, 10.2 eV 处有两个卫星峰 (shake-up satellite)。这与前面 2.1 中对 UO₂ 的 XPS 分析有明显的差别。对 UO₂ 的 XPS 分析表明其 U 4f_{5/2} 卫星峰在 高能端 6.8 eV 处, 而 UO₃ 的 U 4f_{5/2} 卫星峰在 高能端 10.0 eV 处^[10,11]。因此 U₃O₈ 可能为 UO₂ 和 UO₃ 组成的复合物。

通过对 U₃O₈ 的 U 4f 谱拟合分析证实了上述推断, 图 6 为拟合谱图。U₃O₈ 的 U 4f 谱可看成是 UO₂ 和 UO₃ 叠加所致, 拟合后 U 4f_{5/2}, U 4f_{7/2} 的结合能数据与文献值相一致 (见表 2)。同时 U (IV) 和 U (VI) 的峰面积之比为 1:1.9, 这表明在 U₃O₈ 混合价化合物中, UO₂ 和 UO₃ 的比值近似为 1:2。这与铀的混合价化合物应符合 U₂ⁿU_{n-2}O_{2n+2} 模式^[8]也是相吻合的。

U₃O₈ 的 U 4f 结合能可以按下式计算, 即

$$\text{B. E. (U}_3\text{O}_8) = 1/3 \cdot [\text{B. E. U (IV)} + 2 \cdot \text{B. E. U (VI)}] \quad (3)$$

根据 (3) 式和表 2 的数据计算出 U₃O₈ 的 U 4f_{5/2}, U 4f_{7/2} 的结合能分别为 392.4 eV, 381.5 eV。这与本实验工作中的 392.6 eV, 381.7 eV 也是非常接近的。

2.2.2 U₃O₈ 在 CO 气氛中表面结构 XPS 分析

CO 为还原性气体, 它对金属铀表面氧化层已证明有一定的还原效果。当 U₃O₈ 在 5 mPaCO 动态气氛中达 40 h (CO 累计量为 7.2×10⁶ L) 后, 从

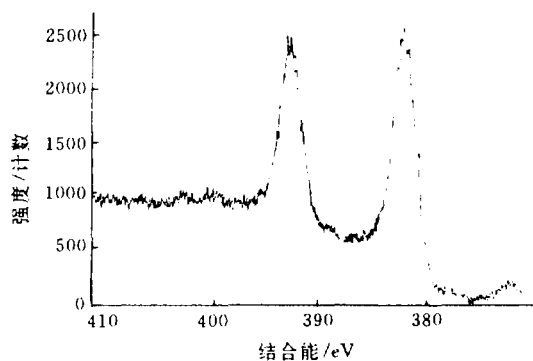


图 5 U₃O₈ 的 U 4f 谱



图 6 U₃O₈ 中 U 4f 的拟合峰

XPS 谱图分析看 (见图 7~图 9), CO 对 U_3O_8 也有一定的还原作用。

表 2 U_3O_8 和 UO_2 , UO_3 的 U 4f 及卫星峰结合能比较

化合物	U 4f _{5/2} /eV		卫星峰/eV		U 4f _{7/2} /eV		卫星峰/eV	
	文献值	本工作	文献值	本工作	文献值	本工作	文献值	本工作
UO_2	391.5		6.8		380.7		6.8	
UO	392.8		4.0, 10.0		381.9		3.8	
U_3O_8	392.7	392.6	7.8, 12.0	7.0, 10.2	381.8	381.7		
UO_2 (拟合)		391.6				380.8		
UO_3 (拟合)		392.8				381.9		

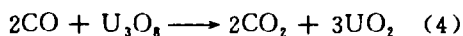
图 7 为 U_3O_8 在 7.2×10^6 L CO 中的 XPS 谱。与图 5 不同的是 U 4f_{5/2} 高能端仅有一个卫星峰。该谱图与 U_3O_8 的 U 4f 谱较为相似^[11]。对图 5、图 7 进行比较后可以发现, U 4f 谱向低结合能端化学位移, 峰形变宽, 凸肩更显著 (详见图 8)。这表明 U_3O_8 长时间置于 CO 气氛中, 表面有一定的还原效果。图 8 还表明 U_3O_8 中 UO_3 可能被还原, UO_2 有增多的趋势。

将通 CO 气体 7.2×10^6 L 的 U_3O_8 U 4f 谱进行拟合 (见图 9), 可以看出 UO_2 确实增多了。根据图 9 可以计算出 UO_2 与 UO_3 的峰面积之比为 1:1.63, 与原来的 1:1.9 相比, UO_3 的量减少了 16.6%。

我们还可以通过 O 1s/U 4f 比值的变化来说明 U_3O_8 的还原效果。在通 CO 气体之前, O/U 比值为 6.04 (简单的峰面积之比)。而在通 CO 之后, O/U 比值下降为 5.56, O/U 比下降了 8.0%。这表明在 7.2×10^6 L CO 气氛中, U_3O_8 中的氧含量减少了 8.0%。

2.2.3 一氧化碳与八氧化三铀表面作用的机理讨论

CO 与 U_3O_8 的反应可用下式表示



根据 U_3O_8 的表面结构 XPS 分析结果,

U_3O_8 符合 $UO_2 \cdot 2UO_3$ 模式, (4) 式亦可写成



(4) 式的反应必须在高温下进行。因此在真空反应室中, 常温下 CO 与 U_3O_8 的表面作用只是局部反应。反映在 XPS 谱图中是 O/U 比值下降 (氧含量减少) 和 UO_3 的量减少。由 (5) 式可知, CO 与 U_3O_8 表面作用主要是 CO 将 U_3O_8 中的 UO_3 局部还原。但 UO_3 被还原

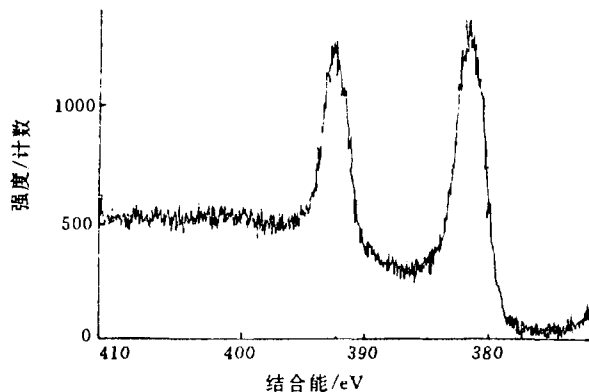


图 7 U_3O_8 通 CO 气体后的 U 4f 谱

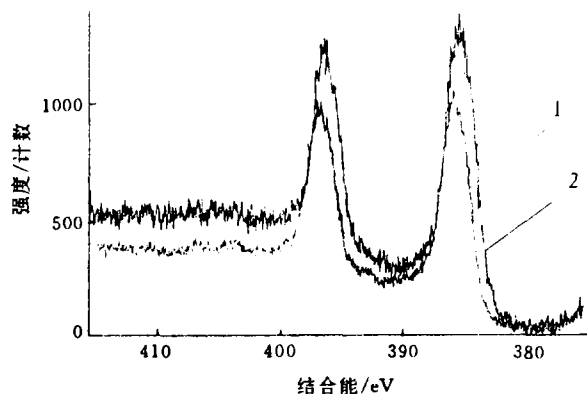


图 8 U_3O_8 中 U 4f 谱比较

1——未通 CO 气体; 2——通入 7.2×10^6 L CO 气体。

的产物不仅只有 UO_2 ，还有可能是 U_4O_{9-y} 或 UO_{2+x} ，即



因此 UO_3 减少的量 (16.6%) 要多于 U_3O_8 中氧含量的减少量 (8.0%)，其差值就是 U_4O_9 或 UO_{2+x} 增加的量。 U_3O_8 在通 CO 气体 $7.2 \times 10^6 \text{ L}$ 之后的 XPS 拟合图谱 (见图 9) 可以很好地说明这一假定。从图 9 中可以发现，拟合谱中有第三峰，其 $\text{U } 4f_{5/2}$ 、 $\text{U } 4f_{7/2}$ 分别为 392.2 eV、381.3 eV，该结合能位置在 UO_3 和 U_4O_9 之间。因而肯定了 (6) 式的成立，即 UO_3 除了被还原成为 UO_2 之外，还有一种还原中间态产生， U_4O_{9-y} 或 UO_{2+x} 。

3 结 论

根据金属铀表层、八氧化三铀以及它们与 CO 表面作用的 XPS 分析结果，我们得到如下结论：

(1) 金属铀的表层由氧化物组成，外表面主要成分为 UO_2 和 UO_{2+x} 。 CO 与铀表面氧化层作用后，氧化物中氧含量减少， O/U 比值表明铀氧化物中氧减少了 7.2%。作用后体系中 CO_2 的含量升高，气相色谱分析表明它上升了 11.0%。

(2) U_3O_8 是由 UO_2 和 UO_3 组成的混合价化合物，其组成符合 $\text{U}_2^m \text{U}_{n-2}^n \text{O}_{2m+n}$ 模型。 CO 与 U_3O_8 表面作用后，氧化物中氧含量减少。 O/U 比值表明 U_3O_8 中氧含量减少了 8.0%。谱图拟合分析表明 U_3O_8 中 UO_3 的量减少了 16.6%。

(3) CO 气氛对金属铀表层和八氧化三铀有一定的还原效果，可抑制金属铀表面以及铀氧化物的进一步氧化。

卞直上、何美英、段荣良和刘云怒等同志参加了气相色谱分析等部分工作，特此致谢。

参 考 文 献

- 1 Colmenares C A. Prog. Solid State Chem., 1984, 15: 257
- 2 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿. 中国核科技报告 (CNIC 01037/RIPCE 0003). 北京: 原子能出版社, 1996
- 3 Allen G C, Tucker P M, Lewis R A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1984, 80: 991
- 4 Allen G C, Stevens J C H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1988, 84: 165
- 5 Dillard J G, Moers H, H. Klewe-Nebenius, et al. Surf. Sci., 1984, 145: 62
- 6 Chadwick D, Graham J. Nature Phys. Sci., 1972, 237: 127
- 7 Gouder T, Colmenares C A, Naegle J R, et al. Surf. Sci., 1992, 264: 354
- 8 Allen G C, Tucker P M, Tyler J W. Vacuum, 1982, 32: 481
- 9 Teterrn Y A, Kuakov V M, Baev A S, et al. Phys. Chem. Minerals, 1981, 7: 151
- 10 Allen G C, Holmes N R. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1987, 3009
- 11 Allen G C, Tucker P M, Tyler J W. J. Phys. Chem., 1982, 86: 224

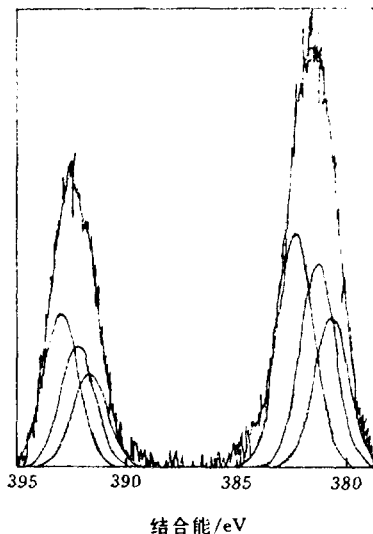


图 9 U_3O_8 通 CO 气体后拟合谱

(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01102, SINPC-0005: 一氧化碳对金属铀表层及氧化物的影响/汪小琳等著. —北京: 原子能出版社, 1996. 9

ISBN 7-5022-1576-X

I. 中… II. 汪… III. ①核技术-研究报告-中国②一氧化碳-影响-铀, 高纯金属-研究 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 16199 号

一氧化碳对金属铀表层及氧化物的影响

汪小琳等著

©原子能出版社, 1996

原子能出版社出版发行

责任编辑: 李曼莉

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

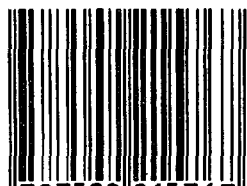
开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 12 千字

1996 年 9 月北京第一版·1996 年 9 月北京第一次印刷

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1576-X



9 787502 215767 >