



CN9700773

CNIC-01134

SINPC-0006

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

铀金属与一氧化碳 200°C 时表面反应的 XPS 研究

XPS STUDY ON THE SURFACE REACTION OF URANIUM
METAL WITH CARBON MONOXIDE AT 200°C

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

D

20 册 10



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-01134

SINPC-0006

铀金属与一氧化碳 200℃时 表面反应的 XPS 研究^{*}

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) 分析研究了铀金属与一氧化碳 200℃时的表面反应。一氧化碳在表面氧化层上的吸附反应导致了 U4f 峰向低结合能方向位移, 氧化物中氧含量减少, O/U 比值随一氧化碳吸附量的增加而减少。研究结果表明, 高温条件下一氧化碳气氛对铀金属表层的还原效果进一步加强。

XPS Study on the Surface Reaction of Uranium Metal with Carbon Monoxide at 200°C *

(In Chinese)

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

ABSTRACT

The surface reaction of uranium metal with carbon monoxide at 200°C has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The carbon monoxide adsorption on the surface oxide layer resulted in U4f peak shifting to the lower binding energy and the content of oxygen in the oxide is decreased. O/U ratio decreases with increasing the exposure of carbon monoxide to the surface layer. The investigation indicated the surface layer of uranium metal was further reduced in the atmosphere of carbon monoxide at high temperature.

* The Subject Supported by China Academy of Engineering Physics

近几年人们一直关注金属铀等核材料的表面氧化腐蚀研究,并致力于金属铀及其氧化物与活性气体分子的相互作用研究,以探索能使核材料表面钝化或缓解腐蚀的有效气体环境。目前,国外已在 $U-O_2$ 、 $U-H_2O$ (ν) 和 $U-O_2/H_2O$ (ν) 等体系的表面氧化反应方面进行了较为深入的研究^[1,2],但对 $U-CO$ 、 $U-H_2$ 等体系的表面氧化反应尚缺乏系统研究。

在国内,上述领域的系统基础研究目前刚刚开展。作者曾在常温下(25℃)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 CO 对其表面结构影响的研究^[3]。XPS 分析表明,CO 气氛对铀的氧化物表层有一定的还原效果,因此可有效地抑制铀金属表面及其氧化物的进一步氧化。本工作主要是用 XPS 进行了铀金属与 CO 200℃时的表面反应研究。研究结果表明高温(200℃)条件下 CO 对铀金属表层的还原效果进一步加强。

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 $19.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; CO 纯度,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 $AlK\alpha$ 射线。反应室真空度 $5.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$,测量室工作真空度 $5.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 。工作电压 13 kV,电流 25 mA。表面荷电效应对结合能影响用污染的碳峰 $C1s$ 285.0 eV 进行校正。自动恒温系统由热耦硅控制,加热点在样品底座。

1.2 实验方法

1.2.1 试样处理

金属铀片($\phi 3 \times 1 \text{ mm}$) 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($5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)。工作电压 4 kV,样品电流 0.4 μA 。

1.2.2 一氧化碳与铀金属 200℃时表面反应的 XPS 分析

铀片试样经 1.2.1 处理后,送测量室进行表征分析。然后在反应室静态气氛下(2.5 Pa) 通入 CO 累计约 45 h,送测量室分析试样在不同 CO 进气量时的表面变化。

2 结果与讨论

2.1 CO 与铀金属 200℃时表面反应的 XPS 分析

在微量 O_2 、 H_2O (ν) 等条件下铀金属表面极易氧化。XPS 图谱分析表明,铀金属表层为氧化物,其 $U4f_{7/2}$ 、 $U4f_{5/2}$ 结合能分别为 380.2 eV 和 391.0 eV。已证实 CO 气氛对该氧化层有一定的还原效果^[3]。铀金属在 200℃置于 CO 气氛中时,表面氧化层的还原效果则进一步加强。实验结果表明,当通入 CO 累计量达 $4.5 \times 10^6 \text{ L}$ ($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 时, $U4f$ 谱峰和 $O1s/U4f$ 强度比均有明显的变化。

2.1.1 $U4f$ 谱峰拟合分析

同文献 [3] 一样,在 CO 气氛中,铀试样 $U4f$ 峰向低结合能方向位移。这是由于铀试

样表层氧化物长时间置于 CO 气氛中局部被还原所致。U4f_{7/2} 谱峰的拟合分析 (见图 1) 表明, 200℃ 时这种还原效果随 CO 进气量的增加而增强。表面反应可简单示意为 $UO_{2+x} \rightarrow UO_2 \rightarrow UO_{2-x}$ 。从图 1 还可以发现, 高氧化态氧化物 (UO_{2+x}) 逐渐减少, 而低氧化态氧化物 (UO_{2-x}) 逐渐增强。用 UO_{2-x}/UO_{2+x} 比值和 CO 气体量所作的关系曲线 (见图 2) 则更直观地反映了这一变化趋势。

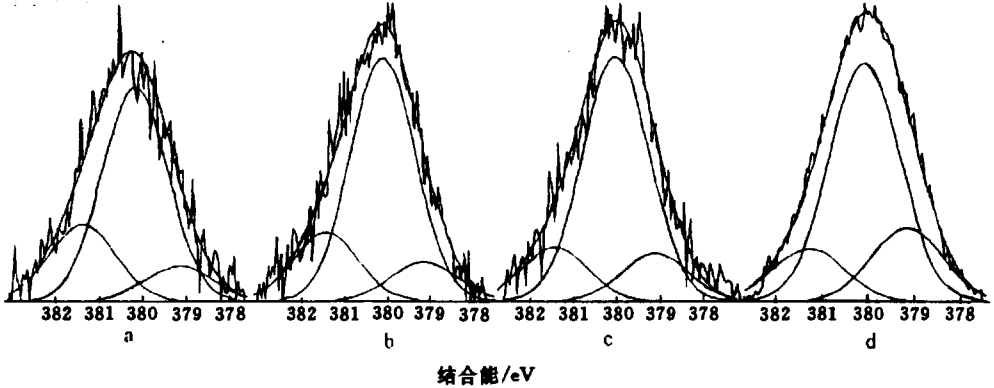


图 1 不同 CO 进气量的 U4f_{7/2} 拟合谱图

a — 1.2×10^9 L; b — 2.3×10^9 L; c — 3.4×10^9 L; d — 4.5×10^9 L

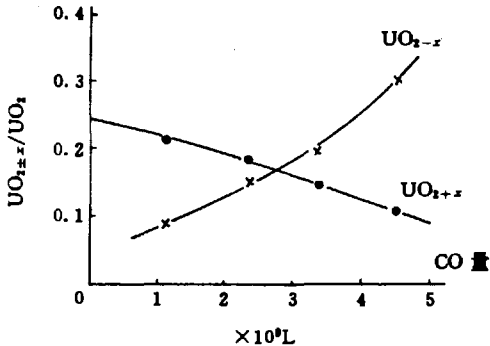


图 2 UO_{2-x} 与 CO 进气量关系图

2.1.2 O1s/U4f 强度比值分析

实验谱图分析还显示在通入 CO 气体后, O1s/U4f 强度比随 CO 进气量增加而逐渐降低 (见图 3)。当 CO 进气量达 4.5×10^9 L 时, O1s/U4f 强度比分析表明铀氧化物中氧的含量减少了约 30%。这表明铀金属表面失氧而被局部还原。同时也表明高温条件下有利于 CO 气氛对铀金属表层的还原。

2.2 CO 与铀金属 25℃ 和 200℃ 表面反应的比较

由于微量水汽的存在以及铀表面所起的催化作用, 使得 CO 的还原激活能下降, 从而在常温下 (25℃) 也能对铀金属表层有一定的还原作用。但从化学角度看, 高温更有利于 CO 的还原作用。谱图分析结果表明, 200℃ 时 CO 对铀金属的表面还原效果也确实更明显。从图 4 可以看出, 200℃ 时的 U4f 峰更宽了。这表明由于 CO 的还原作用, 铀金属表层氧化物中低氧化态氧化物 (UO_{2-x}) 增加, 高氧化态氧化物 (UO_{2+x}) 减少, 并且变化都比较大

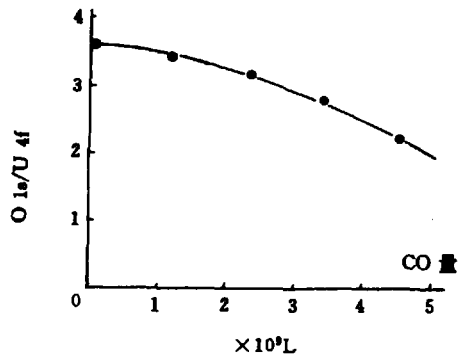


图3 O1s/U4f 强度比与CO进气量关系图

(见图1、图2)。

另外，水蒸气对表面反应的影响在200℃时会大大减弱。这可以从O1s谱上清楚地反映出来。从图5可以看出，200℃时的O1s峰基本上为UO₂ (UO_{2-x})中的氧，而25℃时的O1s峰则要复杂得多（其谱图拟合分析可参见文献[3]）。这表明高温时铀金属表面吸附物水汽明显减少，因而有利于CO-UO₂ (UO_{2+x})的反应。

3 结论

根据CO与铀金属200℃时的表面反应的XPS分析，我们得到如下结论：

(1) CO与铀金属表面反应后，氧化物中氧

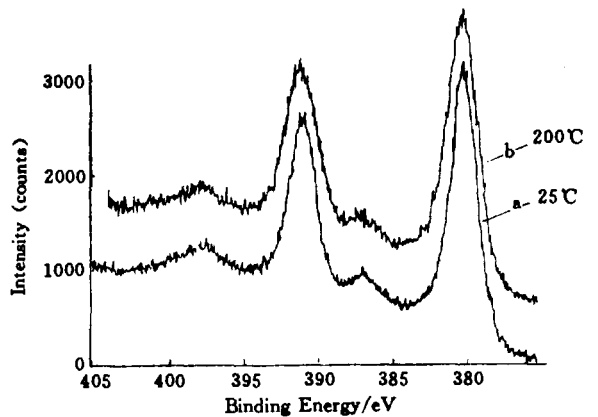


图4 不同温度时的铀试样表层U4f峰比较
a. 25℃, 1×10⁹ L CO; b. 200℃, 4.5×10⁹ L CO

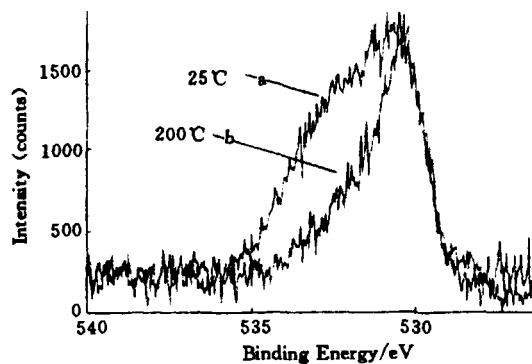


图5 不同温度时O1s谱比较

a. 25℃, 1×10⁹ L CO; b. 200℃, 4.5×10⁹ L CO

含量逐渐减少。O1s/U4f比值表明200℃时表层铀氧化物中的氧在通入4.5×10⁹ L CO气体后减少了约30%。

(2) 200℃时CO对铀金属的表面还原效果比25℃时更明显，铀金属表面吸附物水汽明显减少，水蒸气对反应的影响大大减弱。

(3) 200℃时 CO 对铂金属表面的还原效果进一步加强。

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 年
- 3 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿等. 《中国核科技报告》(CNIC-01102/RIPCE-0004), 北京: 原子能出版社, 1996 年

(京) 新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01134, SINPC-0006: 铀金属与
一氧化碳 200℃时表面反应的 XPS 研究/汪小琳等著. —北
京: 原子能出版社, 1996. 12

ISBN 7-5022-1640-5

I. 中… I. 汪… III. 核技术-研究报告-中国 N. TL-

2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 23095 号

铀金属与一氧化碳 200℃时表面反应的 XPS 研究

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 10 千字

1996 年 12 月北京第一版·1996 年 12 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 7-5022-1640-5



9 787502 216405 >