



CN9701597

CNIC-01142

SINPC-0008

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

铀金属在 H_2+CO 气氛中表面反应的 XPS 研究

XPS STUDY ON THE SURFACE REACTION OF
URANIUM METAL IN H_2 AND H_2-CO ATMOSPHERES

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

VOL 28 No 22



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 South-
western Institute of Nuclear Physics and Chem-
istry (SWINPC). Graduated from Chemistry
Department of Sichuan University in 1985, and
received MS degree in nuclear chemistry at
SWINPC in 1988.

CNIC-01142

SINPC-0008

铀金属在 H_2+CO 气氛中表面反应的 XPS 研究^{*}

汪小琳 傅依备 谢仁寿

(西南核物理与化学研究所, 成都)

摘 要

用 X 射线光电电子能谱 (XPS) 分析研究了铀金属在 H_2 及 H_2-CO 气氛中的表面反应以及温度和 CO 对氢化反应的影响。在 $25^\circ C$ 条件下由于痕量水汽的作用, 铀金属表面主要发生氧化反应。在 $200^\circ C$ 时铀金属表面发生氢化反应, 氢化反应随 H_2 通入量的增加而增加。当 H_2 含有一定量的 CO 气体时, 表面氢化反应和氧化反应均受到抑制。

* 中国工程物理研究院科学基金资助项目。

XPS Study on the Surface Reaction of Uranium Metal in H₂ and H₂-CO Atmospheres*

(In Chinese)

WANG Xiaolin FU Yibei XIE Renshou

(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu)

ABSTRACT

The surface reactions of uranium metal in H₂ and H₂-CO atmospheres and the effects of temperature and CO on the hydriding reaction have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The reaction between commercial H₂ and uranium metal at 25 °C leads mainly to the further oxidation of surface layer of metal due to traces of water vapour. At 200 °C, it may lead to the hydriding reaction of uranium and the hydriding increases with increasing the exposure of H₂. Investigation indicates CO inhibits both the hydriding reaction and oxidation on the condition of H₂-CO atmospheres.

* Subject Supported by China Academy of Engineering Physics.

金属铀长期处于 H₂ 气氛中表面会发生严重腐蚀,从而大大影响了其核性能。长期以来人们一直关注 U-H 反应,并在氢化反应动力学和反应机理研究方面进行了深入的研究^[1~10]。过去的研究工作主要着眼于铀金属块 (bulk uranium) 与 H₂ 在高温 (0~500℃)、高压 (10²~10⁷ Pa) 条件下的氢化反应,对铀金属在 H₂ 气氛中的表面化学反应以及 H₂ 中的不纯杂质气体 (如 CO, O₂ 和 H₂O 等) 对氢化反应的影响尚缺乏系统研究,国内在该领域的研究工作目前刚刚开展。本文主要是用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析研究了铀金属在 H₂ 气氛中的表面反应,以及温度和 CO 对氢化反应的影响。

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 g·cm⁻³; H₂ (99.999%), CO (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

表征分析用英国 KRATOS XSAM-800 电子能谱仪完成。实验中选用 Al 的 K_α 线。反应室真空度 5.0 μPa, 测量室工作真空度 0.05 μPa。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 C 1s 285.0 eV 进行校正。XPS 谱仪的分辨率 (Ag 3d_{5/2} 谱峰半高宽, FWHM) 为 1.0 eV。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 (φ3×1 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 (此时反应室压力为 5 mPa)。工作电压 4 kV, 样品电流 0.4 μA。

1.2.2 铀金属在 H₂ 气氛中表面反应的 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 (50 Pa), 分别在 25℃, 200℃ 通入 H₂ 累计约 40 h。送测量室分析试样在不同温度、不同 H₂ 进气量时的表面变化。

1.2.3 铀金属在 H₂-CO 气氛中表面反应的 XPS 分析

铀片试样经 1.2.1 处理后,送测量室进行表征分析,然后在反应室通过气体进样系统分别按 H₂-2% CO 和 H₂-50% CO 配比,在 200℃ 下静态通入 H₂, CO (共 50 Pa) 累计约 40 h。送测量室分析试样在不同 CO 含量和不同 H₂ 进气量时的表面变化。

2 结果与讨论

2.1 铀金属在 H₂ 气氛中表面反应的 XPS 研究

铀金属在 H₂ 气氛中 25℃ 时表面反应主要为氧化反应。即使在通入 4.3×10¹⁰ L 的 H₂ 之后,表面 XPS 谱分析表明仍未发生氢化反应。由于 H₂ 中微量水汽的作用,铀金属表面的氧化层进一步氧化,形成高氧化态氧化物 (UO_{2+x})。反应式为



根据 XPS 谱图拟合分析可知, UO_{2+x} 随着 H_2 进气量的增加而增加, 并在约 2×10^{10} L H_2 进气量时趋于饱和 (见图 1)。

在 200°C 条件下, 铀金属在 H_2 气氛中发生氧化反应的同时也发生氢化反应。当通入 H_2 量累计约 3.8×10^{10} L 后, XPS 谱分析表明 U 4f 峰形展宽, 峰右边有凸肩形成 (见图 2)。经对 U 4f_{7/2} 峰拟合分析 (见图 3) 后发现, U 4f 峰可以由三个峰组成: 380.1 eV (UO_2)、 381.5 eV (UO_{2+x}) 和 378.6 eV 。其中第三个峰 (378.6 eV) 我们认为是 UH_3 , 这也与 UH_3 文献值 U 4f_{7/2} 378.5 eV ^[11] 相当一致。图谱分析证实了在高温条件下铀金属表面确实发生了氢化反应。

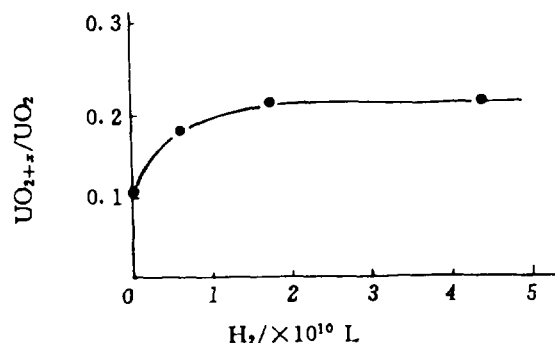


图 1 25°C 时 UO_{2+x} 与 H_2 进气量关系图

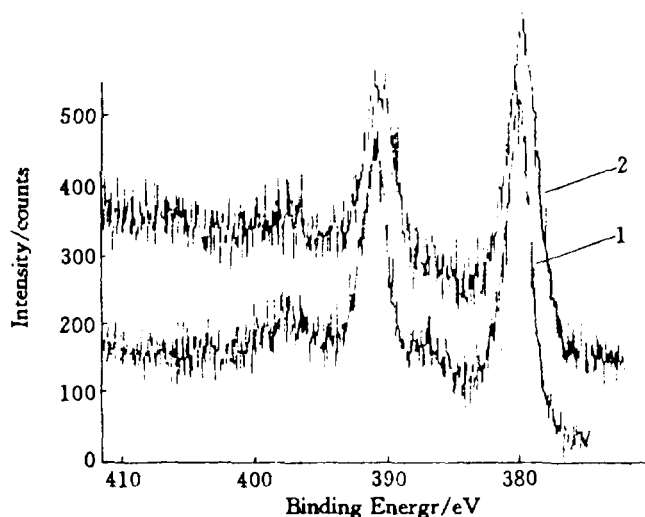
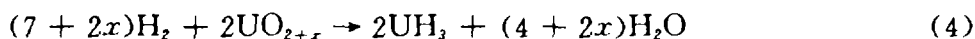


图 2 200°C , 铀试样通入 H_2 前后 U 4f 谱比较

1——未通入 H_2 ; 2—— 3.8×10^{10} L H_2 。

对通入不同进气量 H_2 后铀试样 U 4f 谱图分析发现, UH_3 的形成随 H_2 进气量的增加而增加, 并在 H_2 进气量达 7×10^{10} L 时趋于平衡。同时由于痕量水汽的作用, 高氧化态氧化物 (UO_{2+x}) 也随 H_2 进气量的增加而增加 (见图 4)。我们知道铀金属表层主要为 UO_2 和 UO_{2+x} ^[12]。由于 H_2 是非常小的分子 (直径为 0.12 nm) 且非常活泼, 因此它能在高温条件下透过氧化层扩散进入金属体内发生 (3) 式反应或与表层氧化物发生 (4) 式还原反应而形成 UH_3 。



但是 UH_3 形成的速率受多种因素影响, 如氧化层厚度与完整性, H_2 的压力等。因此在最初阶段里, UH_3 随 H_2 进气量的增加而增加, 但由于 H_2 中痕量水汽的作用发生 (1) 式和 (2) 式反应而加厚氧化层, 同时这也影响了 (3) 式和 (4) 式反应的速率, 所以铀金属表

层中 UH_3 的形成在达到一定量之后将趋于饱和，随 H_2 量的增加而增加的速率将大大减慢。

2.2 铀金属在 H_2 -2% CO 气氛中 200°C 时表面反应的 XPS 研究

在 200°C 条件下，铀金属在 H_2 气氛中同时发生氧化反应和氢化反应。2.1 中已分析表明，其表面主要为 UO_2 ， UO_{2+x} 和 UH_3 。当 H_2 气氛中含有少量 CO 气体时，由于 CO 的还原特性，铀金属表面氧化反应和氢化反应均要受到一定的影响。

图 5 为 H_2 -2% CO 气氛中不同 H_2 气体量时的 $\text{U } 4f_{7/2}$ 谱峰拟合图。由于 CO 的存在， UH_3 的生成量并没有随 H_2 气体量的增加而改变。虽然氧化反应的产物高氧化态氧化铀 (UO_{2+x}) 的量随着 H_2 气体量的增加而增加，但与 2.1 中的实验结果相比较，这种增加的趋势已有所减弱。图 6 可以更直观地反映这一变化趋势。



图 3 铀试样通入 H_2 后 $\text{U } 4f_{7/2}$ 拟合谱 (200°C , $3.8 \times 10^{10} \text{ L H}_2$)

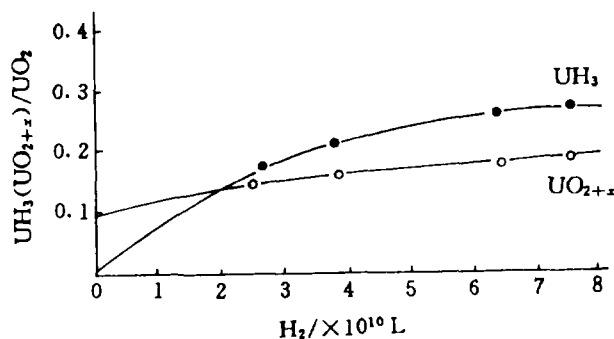


图 4 200°C 时 UH_3 ， UO_{2+x} 与 H_2 进气量的关系图

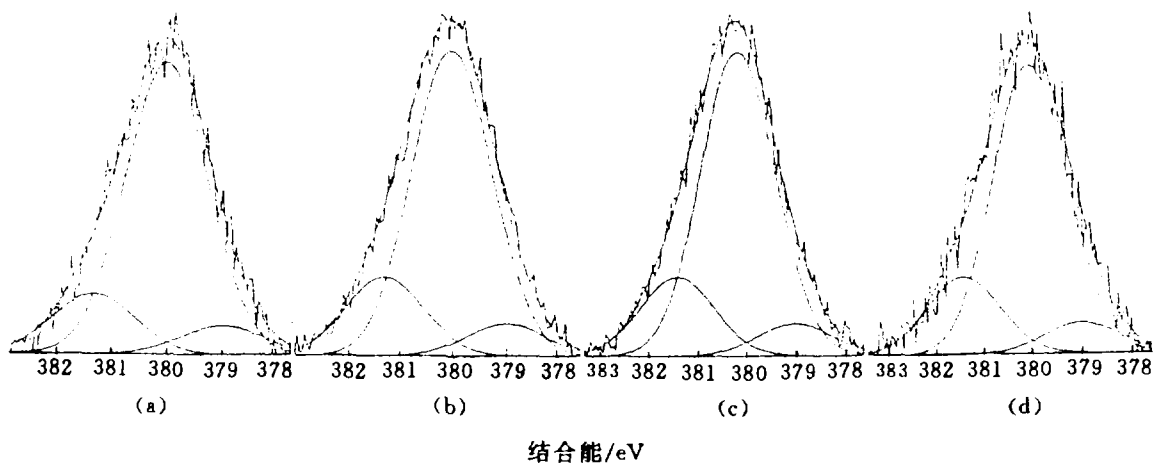


图 5 H_2 -2% CO 气氛中不同 H_2 进气量的 $\text{U } 4f_{7/2}$ 拟合谱图
(a) —— $1.5 \times 10^{10} \text{ L}$; (b) —— $4.1 \times 10^{10} \text{ L}$; (c) —— $5.3 \times 10^{10} \text{ L}$; (d) —— $7.9 \times 10^{10} \text{ L}$ 。

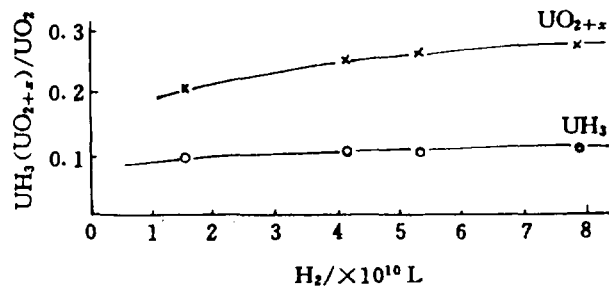


图 6 H₂-2% CO 气氛中 UH₃, UO_{2+x} 与 H₂ 进气量关系图

在高温条件下 H₂ 能透过铀金属表面氧化层扩散进入金属-氧化物的界面，与铀发生氢化反应产生 UH₃ (见 2.1)。但在 H₂ 中含有一定量的 CO 情况下，这层氧化物的结构会发生一定的变化。由于 CO 的还原特性且处于高温下，它对 UO_{2+x}, UO₂ 均会发生还原反应，即



而 UO_{2-x} 的晶格距离要小于 UO₂ 或 UO_{2+x}。因此 H₂ 透过氧化层扩散的速率要大大降低。由于 CO 的存在，它参与了 H₂ 在氧化层表面上还原反应的竞争 (见 4 式)，因此在 CO 存在的情况下，表面的氢化反应会受到一定的抑制，而氧化反应产物 UO_{2+x} 增加的趋势也有所减弱。

另外，O/U 比值的变化也可以直接反映铀金属表层氧化物中组成的变化趋势。实验结果表明，在 H₂-2% CO 气氛中铀试样的 O 1s/U 4f 强度比值随 H₂ 进气量的增加而增加 (见图 7)。当 H₂ 进气量达 5.3 × 10¹⁰ L 时，O 1s/U 4f 比值分析表明，铀金属表层氧化物中氧的含量增加了约 20%。这说明在含少量 CO 的 H₂ 气氛中，铀金属表层仍发生氧化反应但有所减弱。(见图 6)。

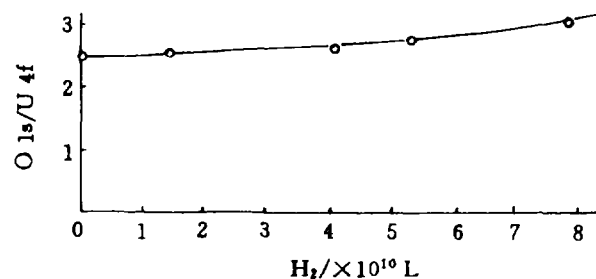


图 7 H₂-2% CO 气氛中 O 1s/U 4f 强度比与 H₂ 进气量关系图

2.3 铀金属在 H₂-50% CO 气氛中 200℃ 时表面反应的 XPS 研究

同 2.2 一样，在 H₂-50% CO 气氛中，铀金属表面氢化反应由于 CO 的存在而被抑制。同时在此条件下，表面的氧化反应也减缓 (见图 8)。

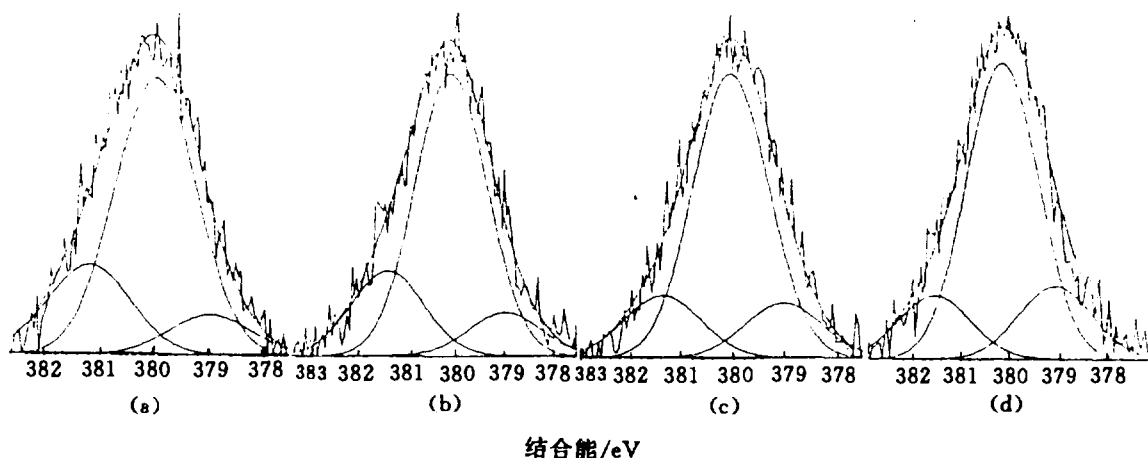


图8 H₂-50% CO气氛中不同H₂进气量的U 4f拟合谱图

(a) — 1.5×10^{10} L; (b) — 2.1×10^{10} L; (c) — 3.4×10^{10} L; (d) — 6.4×10^{10} L.

从图8、图9可以清楚地看出， UO_{2-x} 的量随着H₂进气量的增加而增加，而 UO_{2+x} 则随之而降低。这与无CO存在条件下的氢化反应有明显的区别。与纯CO气氛中的铀金属表面变化^[12,13]相比较， UO_{2+x} 降低的趋势也有所减弱，且在约 4×10^{10} L H₂时趋于平衡。

在H₂-50% CO条件下，其O 1s/U 4f强度比值随H₂进气量的增加而略微下降，基本上趋于平衡（见图10），与2.2和文献^[13]明显不同。图10表明，在H₂-50% CO气氛中铀金属表面的氧基本上处于动态平衡，表面氧化反应受到了抑制。

由图9可见， UO_{2+x} 随H₂进气量的增加而明显降低，但图9表达这种变化的纵坐标为 UO_{2-x}/UO_2 。尽管在高温条件下CO使 UO_{2+x} 向 UO_2 (UO_{2-x})还原而发生(5)式反应，但由于存在H₂和CO与 UO_{2+x} 的反应竞争，即(4)式和(5)式反应的竞争，因此(5)式反应的速率会大大降低。从宏观上看，整个表面的氧化物中氧含量变化不是太大。

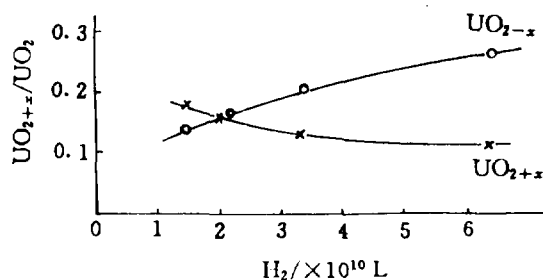


图9 H₂-50% CO气氛中 UO_{2+x} 与H₂进气量关系图

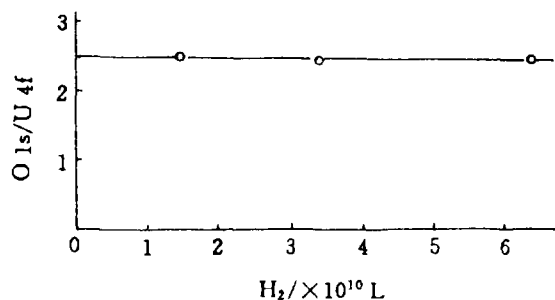


图10 H₂-50% CO气氛中O 1s/U 4f强度比值与H₂进气量关系图

3 结 论

根据铀金属在 H_2 气氛中表面反应以及温度和 CO 对氢化反应影响的 XPS 实验研究结果, 我们得到如下结论:

(1) 铀金属在 H_2 气氛中 $25^\circ C$ 时的表面反应主要为氧化反应, 氢化反应非常缓慢。 $200^\circ C$ 时表面能发生氢化反应, 氢化反应产物 UH_3 的 XPS 谱 U $4f_{7/2}$ 结合能为 $378.6 eV$ 。 UH_3 的形成在 H_2 进气量累计约 $7 \times 10^{10} L$ 时趋于平衡。

(2) H_2 中少量 CO 的存在有利于抑制铀金属表面氢化反应的进行。当 CO 的含量增多时, 它甚至可以抑制表面氧化反应的进行。

(3) CO 气氛可有效地抑制铀金属表面的氧化反应和氢化反应, 有利于铀金属的防腐蚀和贮存。

参 考 文 献

- 1 Alire R M, Mueller B A, Peterson C L, et al. J. Chem. Phys., 1970, 52, 37
- 2 Condon J B, Larson E A. J. Chem. Phys., 1973, 59, 855
- 3 Condon J B. J. Phys. Chem., 1975, 79, 392
- 4 Stakebake J L. J. Electrochem. Soc., 1979, 126, 1596
- 5 Condon J B. J. Less-Common Met., 1980, 73, 105
- 6 Bloch J, Mintz M H. J. Less-Common Met., 1981, 81, 301
- 7 Condon J B. Corrosion, 1981, 37, 721
- 8 Bloch J, Mintz M H. J. Nucl. Mater., 1982, 110, 251
- 9 Condon J B. J. Less-Common Met., 1983, 90, L9
- 10 Bloch J, Cimca F, Kroup M, et al. J. Less-Common Met., 1984, 103, 163
- 11 Allen G C, Stevens J C H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1988, 84 (1), 165
- 12 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿等. 中国核科技报告, CNIC 01102/SINPC 0005. 北京: 原子能出版社, 1996 年
- 13 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿等. 中国核科技报告, CNIC 01134/SINPC 0006. 北京: 原子能出版社, 1996 年

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01142 SINPC-0008: 铀金属在
 $H_2 + CO$ 气氛中表面反应的 XPS 研究/汪小琳等著. —北
京: 原子能出版社, 1997. 4

ISBN 7-5022-1657-X

I. 中… I. 汪… III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 06550 号

铀金属在 $H_2 + CO$ 气氛中表面反应的 XPS 研究

汪小琳等著

©原子能出版社, 1997

原子能出版社出版发行

责任编辑: 孙凤春

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 4 月北京第一版 · 1996 年 4 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 7-5022-1657-X



9 787502 216573 >