

H₂ 气氛中铀金属表面反应的 XPS 研究*

汪小琳 傅依备 谢仁寿

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 成都 610003)

左长明 赵纯培 陈 红

(四川联合大学分析测试中心, 成都 610064)

用 X 射线光电子能谱(XPS)分析研究了在 H₂ 气氛中, 25 和 200 时的铀金属表面反应。实验表明, 在 25 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 时发生氧化反应的同时, 还发生氢化反应, 并且氢化反应随 H₂ 进气量的增加而加强。氢化反应产物 UH₃ 的 U 4f_{7/2} 结合能为 378.6 eV。当 H₂ 中含有一定量的 CO 气体时, 表面氢化反应和氧化反应均受到抑制。

关键词 铀 H₂ CO X 射线光电子能谱(XPS)

中图分类号 O 614.62

人们一直关注铀在 H₂ 气氛中的氢化反应, 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^[1-4]。但过去的研究工作主要着眼于块状铀与 H₂ 在高温、高压条件下的氢化反应, 对铀在 H₂ 气氛中的表面化学反应以及 H₂ 中的杂质气体(如 H₂O、CO)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。文献[5]曾用 X 射线光电子能谱(XPS)分析研究了 CO 对金属铀表层的影响。本文旨在用 XPS 分析研究铀在 H₂ 气氛中 25 和 200 时的表面反应, 以及 200 时 H₂ 中一定含量的 CO 对表面氢化反应和氧化反应的影响。

1 实验部分

1.1 试样、试剂与仪器

1.1.1 试样 金属铀片选用贫化铀, 密度为 19.03 g/cm³, 纯度为 99.97% (主要杂质碳的含量~ 50 × 10⁻⁶)。

1.1.2 试剂 H₂, 纯度为 99.999% (水汽杂质含量~ 3 × 10⁻⁶); CO, 纯度为 99.99%, 西南化

* 中国工程物理研究院科学基金资助项目

收稿日期: 1996-11-20 收到修改稿日期: 1997-07-10

汪小琳: 男, 33 岁, 核化学化工专业, 博士, 副研究员

工研究院提供。其它化学试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器 表面分析谱仪选用 KRA TO S XSAM -800 电子能谱仪, 选用 Al 的 $K\alpha$ 线。反应室静态真空度为 $5.0 \mu\text{Pa}$, 测量室工作真空度为 50 nPa 。工作电压和电流分别为 13 kV 、 25 mA 。表面荷电效应对结合能影响用污染的碳峰 $\text{C } 1s \ 285.0 \text{ eV}$ 进行校正。XPS 谱仪的分辨率 ($\text{Ag } 3d_{5/2}$ 谱峰半高宽 FWHM) 为 1.0 eV 。自动恒温系统由热耦硅控制, 热点加在样品底座。

1.2 实验方法

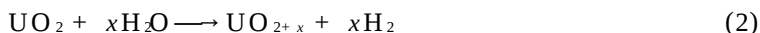
1.2.1 试样处理 金属铀片 ($\phi_{3\text{mm}} \times 1\text{mm}$) 在 5 mol/L HNO_3 中煮沸 10 min , 然后用去离子水、丙酮洗涤。试样送入电子能谱仪反应室后, 用氦离子枪清洁表面 (5 mPa)。工作电压 4 kV , 电流 $0.4 \mu\text{A}$ 。

1.2.2 铀在 H_2 和 $\text{H}_2\text{-CO}$ 气氛中表面反应的 XPS 分析 铀片试样经处理后, 送测量室表征分析。然后在反应室 25°C 、 200°C 条件下静态通入 H_2 (50 Pa) 累计约 40 h ; 通过气体进样系统分别在 200°C 下按体积分数 φ 为 $2\% \text{ CO-H}_2$ 和 $50\% \text{ CO-H}_2$ 通入 H_2 和 CO (共 50 Pa), 累计约 40 h 。送测量室表征分析试样在不同温度、不同 CO 含量和不同 H_2 进气量时的表面变化。

2 结果与讨论

2.1 铀在 H_2 气氛中 25°C 和 200°C 时的表面反应

铀在 H_2 气氛中, 25°C 时铀表面发生氧化反应产物 UO_{2+x} 的生成量与 H_2 进气量的关系示于图 1。由图 1 可见, 产物 UO_{2+x} 生成量随着 H_2 进气量的增加而增加, 在 H_2 进气量为 20 GL ($1 \text{ L} = 0.133 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) 时趋于平衡。另外, 实验还发现即使在通入 43 GL H_2 之后, 铀表面仍未发生氢化反应。这可能是由于铀在 H_2 中的微量水汽作用下, 表面发生氧化反应, 并且氧化层进一步氧化, 形成高氧化态氧化物 UO_{2+x} :



在 200°C 时, 铀试样通入 H_2 前后的 $\text{U } 4f$ 谱示于图 2。从图 2 可以看出, 当通入 H_2 量累计约 38 GL 后, $\text{U } 4f$ 峰形展宽, $\text{U } 4f_{5/2}$ 峰右边有凸肩形成, 对 $\text{U } 4f_{7/2}$ 峰拟合分析 (图 3) 后发现, $\text{U } 4f_{7/2}$ 峰由三个峰组成: 380.1 eV (UO_2)、 381.4 eV (UO_{2+x}) 和 378.6 eV , 其中 378.6 eV 与 UH_3 文献值 [6] 378.5 eV 一致, 表明在高温条件下铀在 H_2 氛围中铀金属表面确实发生了氢化反应。

在 200°C 下, 铀试样表面 UH_3 、 UO_{2+x} 生成量与 H_2 进气量关系示于图 4 曲线 1、2。由图 4 曲线 1、2 可以看出, 高价氧化物 (UO_{2+x}) 和 UH_3 的生成量随着 H_2 进气量的增加而增加,

在 H_2 进气量达 53 GL 时趋于平衡。此现象可能是由于 H_2 在高温条件下透过氧化层扩散进入金属体内发生 (3) 式反应或在表层发生 (4) 式反应而形成 UH_3 。

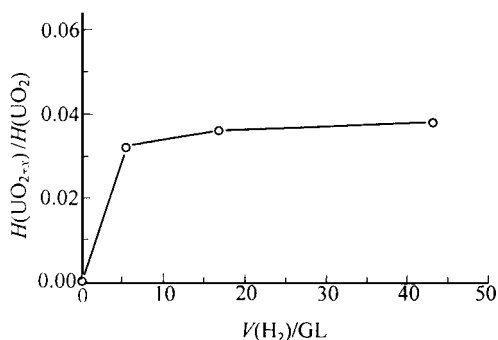


图 1 $H(\text{UO}_{2+x})/H(\text{UO}_2)$ 与 H_2 进气量关系图

Fig 1 Variation of $H(\text{UO}_{2+x})/H(\text{UO}_2)$ with exposure of H_2 at 25°C

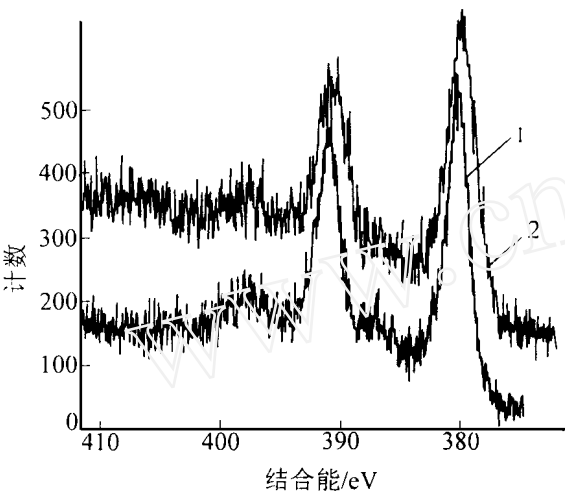


图 2 铀试样通入 H₂ 前后的 U 4f 谱

Fig 2 U 4f spectrum of uranium samples at vacuum and exposed to 38 GL H₂ at 200
t= 200 ; V (H₂)/GL: 1——0, 2——38

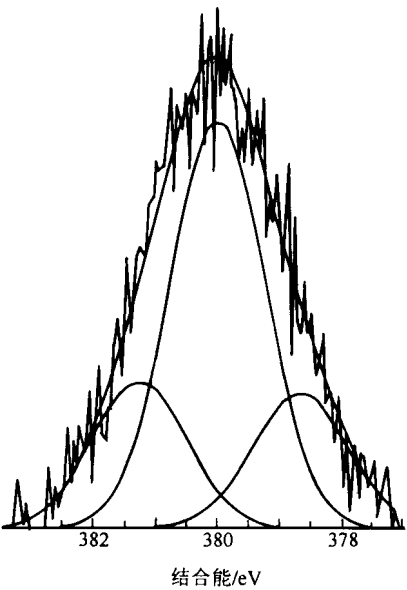
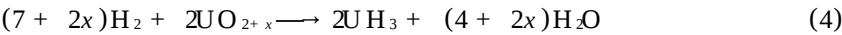


图 3 铀试样通入 H₂ 后 U 4f 7/2 拟合谱

Fig 3 U 4f 7/2 fitting spectrum of uranium sample exposed to H₂
t= 200 ; V (H₂) = 38 GL



UH₃ 形成的速率受多种因素影响, 如氧化层厚度与完整性、H₂ 的压力等。因此在最初阶段里 UH₃ 随 H₂ 进气量的增加而增加。但由于 H₂ 中痕量水汽的作用发生(1)式和(2)式反应而加厚了氧化层, 从而影响了(3)式和(4)式反应的速率, 所以金属表层中 UH₃ 的形成在达到一定量之后将趋于饱和, 不再随 H₂ 量的增加而继续增加。

2.2 CO 对铀金属在 H₂ 气氛中表面反应的影响

在 200 下, 铀在含有 2%CO 的 H₂ 气氛中, UO_{2+x}、UH₃ 的生成量与 H₂ 进气量关系示于图 4 曲线 3、4。从图 4 曲线 3、4 看出, UO_{2+x} 和 UH₃ 的生成量随着 H₂ 气体量的增加而增加, 但这种增加的趋势已有所减弱。这是由于处于高温下的 CO 与 UO_{2+x}、UO₂ 均会发生(5)式还原反应^[5]:

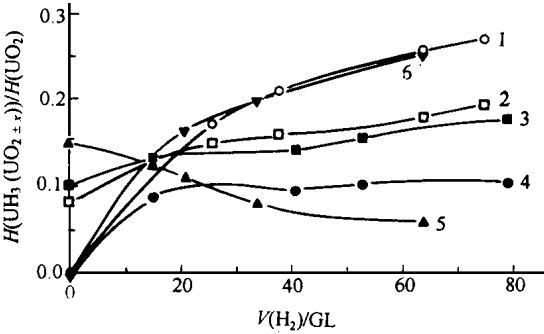
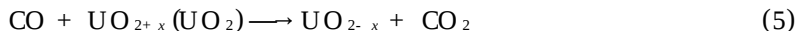


图 4 UH₃、UO_{2+x} 的生成量与 H₂ 进气量关系

Fig 4 Variation of UH₃、UO_{2+x} with exposure of H₂ at 200
t= 200 ;
1——H₂、UH₃, 2——H₂、UO_{2+x},
3——2%CO·H₂、UO_{2+x}, 4——2%CO·H₂、UH₃,
5——50%CO·H₂、UO_{2+x}, 6——50%CO·H₂、UO_{2-x}



UO_{2-x} 的晶格距离小于 UO_2 或 UO_{2+x} 。因此 H_2 透过氧化层扩散的速率要大大降低。特别是由于 CO 的存在而参与了 H_2 在氧化层表面上还原反应((4)式)的竞争。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。

在 50% $\text{CO}-\text{H}_2$ 气氛中, UO_{2+x} 、 UO_{2-x} 生成量与 H_2 进气量关系示于图 4 曲线 5、6。从图 4 曲线 5、6 看出, 还原反应产物 UO_{2-x} 的量随着 50% $\text{CO}-\text{H}_2$ 进气量的增加而增加, 而 UO_{2+x} 则随之而降低。铀金属表面的氢化反应由于 CO 的存在而被完全抑制, 表面的氧化反应也减缓, 还原反应显著。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^[7]相比较, UO_{2+x} 降低的趋势也有所减缓。

$I(\text{O } 1s)/I(\text{U } 4f)$ 强度比与 H_2 进气量关系示于图 5。由图 5 看出, 在 H_2 和 2% $\text{CO}-\text{H}_2$ 气氛中, 铀试样的 $I(\text{O } 1s)/I(\text{U } 4f)$ 强度比值随进气量的增加而增加。当进气量达约 80 GL 时, 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 H_2 气氛中, 铀金属表层仍发生氧化反应。在 50% $\text{CO}-\text{H}_2$ 条件下, 其 $I(\text{O } 1s)/I(\text{U } 4f)$ 强度比值随进气量的变化示于图 5 曲线 3。从曲线 3 可以看出, $I(\text{O } 1s)/I(\text{U } 4f)$ 随进气量的增加而略微下降。这是由于在高温条件下 CO 与 UO_{2+x} 发生还原反应(5)式, 但在 H_2 竞争的情况下, 反应式(5)的速率会有所减弱。因此从宏观上看, 整个表面的氧化物中氧含量变化不是太大。在 50% $\text{CO}-\text{H}_2$ 气氛中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。

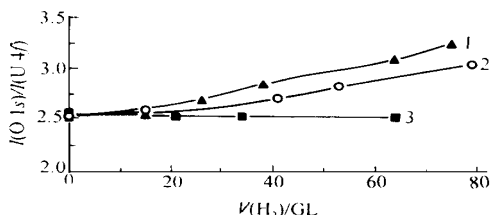


图 5 $I(\text{O } 1s)/I(\text{U } 4f)$ 强度比与 H_2 进气量关系

Fig 5 Variation of $I(\text{O } 1s)/I(\text{U } 4f)$ intensity ratio with exposure of H_2 at 200

$t = 200$; 1— H_2 , 2—2% $\text{CO}-\text{H}_2$, 3—50% $\text{CO}-\text{H}_2$

4 结 论

(1) 铀在 H_2 气氛中, 25 °C 时发生的表面反应主要为氧化反应, 氢化反应非常缓慢。在 200 °C 时发生氢化反应, 其产物 UH_3 的 XPS 谱显示 $\text{U } 4f_{7/2}$ 结合能为 378.6 eV。 UH_3 的生成量在 H_2 进气量累计约 70 GL 时趋于平衡。

(2) H_2 中含有少量 CO 时有利于抑制铀的金属表面氢化反应的进行; 当 CO 的含量增多时, 它甚至可抑制表面氧化反应的进行。

(3) CO 气氛可有效地抑制铀的表面氧化反应和氢化反应, 有利于铀的防腐蚀和贮存。

参 考 文 献

1 Condon JB. Nucleation and Growth in the Hydriding Reaction of Uranium. J Less-Common Met, 1980, 73: 105

2 Bloch J, Mintz MH. Kinetics and Mechanism of the U-H Reaction. J Less-Common Met, 1981, 81: 301

3 Bloch J, Mintz MH. Types of Hydride Phase Development in Bulk Uranium and Holmium. J Nucl Mater,

- 1982, 110: 251
- 4 Bloch J, Chinca F, Kroup M, et al The Initial Kinetics of Uranium Hydride Formation Studied by a Hot-stage Microscope Technique J Less-Common Met, 1984, 103: 163
- 5 汪小琳, 段荣良, 傅依备, 等. 一氧化碳对金属铀表面氧化层影响研究 核化学与放射化学, 1997, 19(1): 18
- 6 Allen GC, Stevens JCH. The Behavior of Uranium Metal in Hydrogen Atmospheres J Chem Soc, Faraday Trans I, 1988, 84(1): 165
- 7 汪小琳, 傅依备, 谢仁寿, 等. 铀金属与 CO 200 时表面反应的 XPS 研究, 《中国核科技报告》, CN JC 01134/SNPC 0006. 北京: 原子能出版社, 1996

STUDY ON THE SURFACE REACTION OF URANIUM METAL IN HYDROGEN ATMOSPHERE WITH XPS

Wang Xiaolin Fu Yibei Xie Renshou

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry of China
Academy of Engineering Physics, P. O. Box 525 (75), Chengdu 610003)

Zuo Changming Zhao Chunpei Chen Hong

(The Analytical and Testing Center of Sichuan Union University, Chengdu 610064)

ABSTRACT

The surface reactions of uranium metal in hydrogen atmosphere at 25 and 200 and effects of temperature and carbon monoxide to the hydriding reaction have been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The reaction between H_2 and uranium metal at 25 leads to the further oxidation of surface layer of metal due to traces of water vapor. At 200, it may lead to the hydriding reaction of uranium and the hydriding increases with increasing exposure to H_2 in the initial stages. The $U 4f_{7/2}$ binding energy of UH_3 has been found to be 378.6 eV. Investigation indicates carbon monoxide inhibits both the hydriding reaction and oxidation on the condition of H_2 - CO atmosphere.

Key words Uranium Hydrogen (H_2) Carbon monoxide (CO) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)