

文章编号: 0253-9950(2002)02-0065-05

金属铀在氢氧化钠溶液中 阳极氧化膜的 XPS 特性研究

伏晓国,汪小琳,郭焕军,王庆富,赵正平,钟永强

中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

摘要: 采用 X 射线光电子能谱法 (XPS) 研究了金属铀在 0.8 mol/L NaOH 溶液中阳极氧化膜的组成。结果表明,在本实验条件下,金属铀表面的阳极氧化膜主要由 UO_3 和少量 UO_{2+x} 组成;在超真空条件下,氧化膜中的部分 UO_3 逐渐还原成 UO_{2+x} 。

关键词: 金属铀; 氢氧化钠溶液; 阳极氧化膜; XPS 法

中图分类号: TG113.23 **文献标识码:** A

金属铀非常活泼,在自然界多以 UO_2 , UO_3 和 U_3O_8 等氧化物形式存在。为了深入了解铀的氧化腐蚀机理,国内外对铀及其氧化物在环境气氛中的表面化学反应运用 X 射线光电子能谱法 (XPS),俄歇电子能谱法 (AES) 和二次离子质谱法 (SIMS) 等多种技术进行了广泛深入的研究^[1~5]。

尽管铀及其氧化物的表面化学研究有了很大的进展,但目前对铀氧化物的研究仍不够完善,许多问题有待进一步研究,如 UO_3 的 XPS 研究^[6]。 UO_3 是铀的高价氧化物,其制备工艺复杂,而且还需考虑其相结构,这也正是目前对 UO_3 的表面化学研究报道较少的主要原因。Bullock^[7] 等采用干涉技术分析研究表明,铀在 0.1 ~ 1.0 mol/L NaOH 中,当电位高于 0 V (SCE) 时,腐蚀产物主要为 $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。本工作将金属铀在 0.8 mol/L NaOH 溶液中阳极极化,并用 XPS 法表征氧化膜的化学组成和价态。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

本实验所用试剂均为分析纯。电化学极化仪为日本北斗株式会社生产的 HZ-1A 型全自动极化仪,极化仪由微机控制,用饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极,用石墨作辅助电极,铀铈合金试样为研究电极。为了减小研究电极与参比电极间溶液欧姆压降对电位测量和控制的影响,实验时运用鲁金毛细管。XPS 谱仪为 PHI-5600 型 ESCA,分析室本底真空优于 6.7×10^{-8} Pa。X 射线源为 Mg/Al 双阳极,发射电压 15 kV,靶功率 300 W, XPS 光电子能谱的获取均采用 Mg 的 K (1 253.6 eV) 射线。

1.2 实验方法

金属铀试样在金相砂纸上分级打磨至 900[#],表面光洁度为 0.8,经蒸馏水洗涤,棉球擦干后立即浸入配制好的 0.8 mol/L NaOH 溶液中进行电化学实验。首先测量自腐蚀电位 E_{corr} ,设定 E_{corr}

收稿日期: 2001-09-19; 修订日期: 2001-11-26

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目 (20000558)

作者简介: 伏晓国 (1973—),男,四川阆中人,助研,硕士,核燃料循环与材料专业。

在 20 s 内变化不超过 1 mV 作为稳定值记录。阳极极化曲线电位扫描从自腐蚀电位开始,扫描速率为 2 mV/s。阳极极化结束,将试样转移至 XPS 谱仪分析室表征阳极氧化膜的化学组成。XPS 分析的数据采集、保存和处理均在与 ESCA 谱仪相连的 Apollo 小型计算机上完成,相对原子百分数(a)采用灵敏度因子法计算,不易分离的谱峰以相应峰形进行多峰拟合。

2 结果和讨论

2.1 金属铀在 0.8 mol/L NaOH 溶液中的阳极极化

金属铀在 0.8 mol/L NaOH 溶液中的阳极极化曲线示于图 1。由图 1 可知,金属铀在阳极极化过程中表现出典型的活化-钝化现象。阳极极化初期,极化电流密度随着极化电位的升高而迅速增加,金属铀表面为活化状态,随着极化电位进一步增大,极化电流密度反而减小,这表明金属铀表面的阳极氧化膜厚度逐渐增加,增大了腐蚀过程的阳极阻力,金属铀表面处于钝态。极化电位升高至约 1 410 mV 时,阳极极化结束。结合铀的电位-pH 图^[8],此时阳极氧化膜中应有 UO_3 组分,这可用 XPS 分析予以证实。

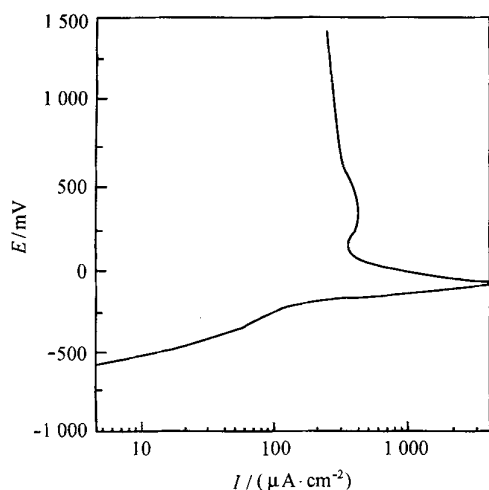


图 1 金属铀在 0.8 mol/L NaOH 溶液中的阳极极化曲线

Fig. 1 The anodic polarization curve of uranium in 0.8 mol/L NaOH solution
参比电极(Reference electrode):饱和甘汞电极(SCE)

2.2 金属铀阳极氧化膜的 XPS 分析

金属铀阳极氧化膜的 $U4f$ 谱示于图 2(a)。与图 2(b)中 UO_2 的 $U4f$ 谱比较,图 2(a)中的 $U4f$ 峰向高结合能端位移,且在 $U4f_{5/2}$ 峰高结合能端 6.8 eV 处没有明显的卫星峰。这表明阳极氧化膜不可能是 UO_2 。图 2(a)中 $U4f_{7/2}$ 峰的结合能为 382.4 eV,在 $U4f_{5/2}$ 峰高结合能端大约 4.0 eV 和 9.8 eV 处存在两个较弱的伴峰,Allen^[6]认为 $U4f$ 谱中约 4.0 eV 和 10.0 eV 处的卫星峰源于 $U(IV)$ 的存在。图 2(a)与文献[6]关于 UO_3 的报道基本一致。

金属铀阳极氧化膜的价带谱示于图 3。由图 3 可知,金属铀阳极氧化膜表面吸附了大量 NaOH,因此在 31 eV 处 $Na2p$ 峰非常显著。结合能约 6 eV 处的峰为 U-O 键带,与文献[4]中 UO_2 的 U-O 键带相比较,该峰的强度显著增大,这表明有更多的 $U5f$ 电子参与成键。感兴趣的是在结合能大约 2.0 eV 处有一弱峰存在,这正是 $U5f$ 峰。众所周知,金属铀的外围电子构型为 $5f^3 6d^1 7s^2$ 。如果本工作中铀的阳极氧化膜全为 UO_3 ,铀会失去全部价电子,因此 $5f$ 峰不应存在。将图 3 中的 $U5f$ 峰与文献中金属铀和 UO_2 的 $U5f$ 峰^[4,5]相比较,发现图 3 中 $U5f$ 峰强度几乎可以忽略不计。因此,图 3 中的 $U5f$ 峰只能源于阳极氧化膜中少量 UO_{2+x} ($x < 1$) 的贡献,铀的阳极氧化膜主要由 UO_3 组成。图 4 为 $U4f_{7/2}$ 峰的拟合图谱。图 4 结果表明,结合能为 382.4 eV 处的峰是 UO_3 ,结合能为 380.9 eV 处的峰为 UO_{2+x} 。XPS 定量分析表明, UO_3 和 UO_{2+x} 的相对原子百分数分别约为 85% 和 15%。这与价带谱揭示的信息很好地吻合。

2.3 金属铀阳极氧化膜在超高真空环境下表面结构的变化

Allen 等^[6]运用 XPS 谱仪研究了 UO_3 的表面化学特性。其结果表明, $-UO_3$, $-UO_3$, $-UO_3$ 和 $-UO_3$ 暴露于 XPS 谱仪中的 X 射线源下, UO_3 的表面层会逐渐还原成铀的低价氧化物。本工作中金属铀阳极氧化膜在 XPS 谱仪超高真空环境中 $U4f$ 谱和价带谱随着时间的变化分别示于图 5 和图 6。由图 5 可知,铀阳极氧化膜在超高真空条件下 $U4f$ 峰向低结合能端移动了大约 1.0 eV 左右,这表明氧化物表层发生了还原反应。随着时间的增加, $U4f$ 峰向低结合能端移动的同时,

$U4f$ 谱峰展宽,这是由于金属铀的低价氧化物 (UO_{2+x}) 浓度在阳极氧化膜中逐渐增加造成的。图 6 和后面的 XPS 定量分析结果与该解释均能很好地吻合。在图 6 中, $U5f$ 峰强度随着时间的增加逐渐增强,这表明氧化膜中铀原子 $5f$ 轨道

电子从最初的近似 $5f^0$ ($U(IV)$) 逐渐变成 $5f^1$ ($U(V)$) 或 $5f^2$ ($U(VI)$),也就是说铀阳极氧化膜表层在超高真空条件下发生了还原反应,证实了图 5 中 $U4f$ 芯能级谱的实验结果。

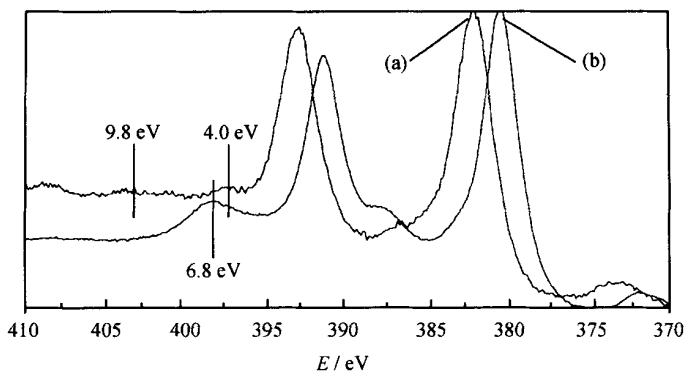


图 2 铀阳极氧化膜和 UO_2 的 $U4f$ 谱

Fig. 2 XPS spectra of $U4f$ core levels for oxidation film formed on uranium anode (a) and uranium dioxide (b)

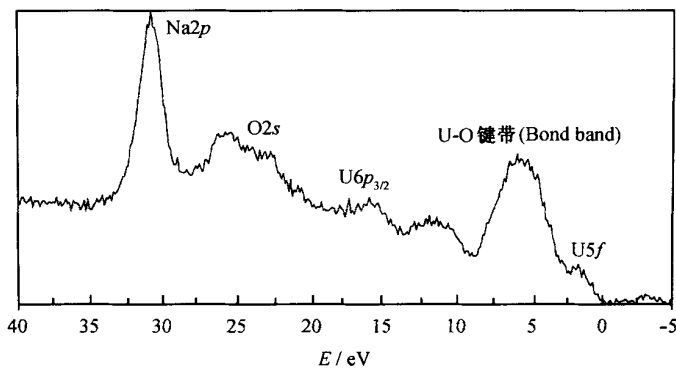


图 3 铀阳极氧化膜价带谱

Fig. 3 XPS valence-band spectrum for oxidation film formed on uranium anode

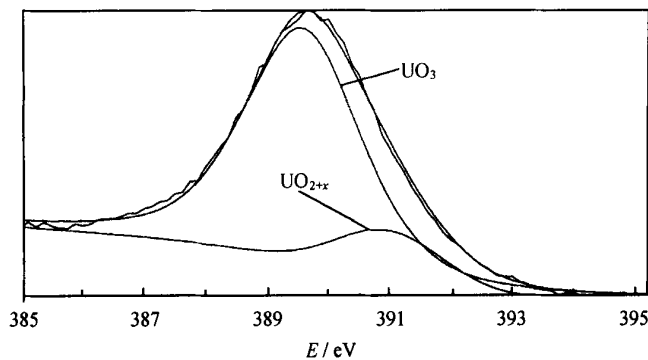


图 4 金属铀阳极氧化膜 $U4f_{7/2}$ 峰拟合谱

Fig. 4 $U4f_{7/2}$ fitting spectra for oxidation film formed on uranium anode

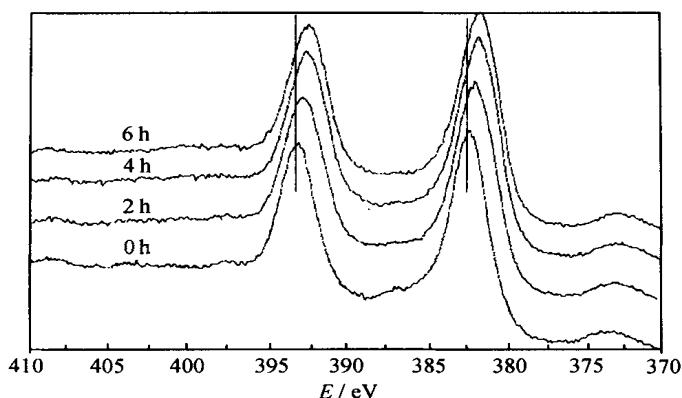


图 5 金属铀阳极氧化膜 U4f 谱在 XPS 超高真空中随时间的变化

Fig. 5 Changes in the U4f peak shape of oxidation film formed on uranium anode in UHV chamber

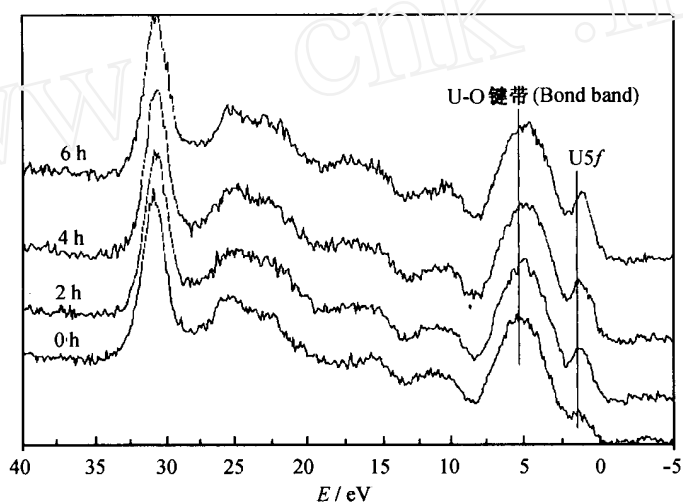


图 6 金属铀阳极氧化膜价带谱在 XPS 超高真空中随时间的变化

Fig. 6 Changes in the valence-band spectra of oxidation film formed on uranium anode in UHV chamber

金属铀阳极氧化膜组成在 XPS 谱仪超高真空中随时间的变化示于图 7。由图 7 可知,氧化膜中高价氧化物 UO_3 的相对原子百分数 (a) 随着时间的增加逐渐减小,而相应 UO_{2+x} 的相对原子百分数 (a) 逐渐增加,因此 UO_3 在超高真空环境下部分还原成 UO_{2+x} 。当样品刚转移至 XPS 超高真空分析室时, UO_3 还原成 UO_{2+x} 的速率较快,而后随着氧化膜表层 UO_3 浓度逐渐减小,反应速率降低,反应逐渐达到平衡。

3 结 论

金属铀阳极氧化膜 U4f 芯能级谱和价带谱体现出独特的光电子谱特性。详尽的谱峰拟合分析表明,铀阳极氧化膜主要由铀的高价氧化物 UO_3 和少量 UO_{2+x} 组成,其 U4f_{7/2} 峰结合能分别

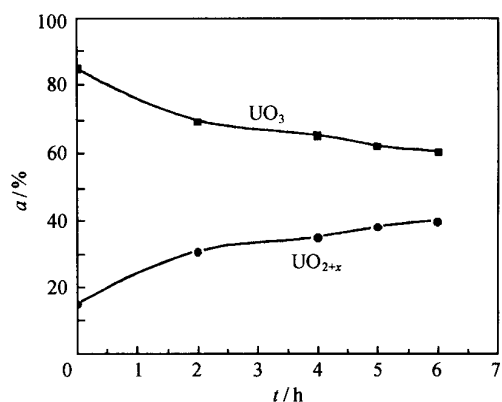


图 7 金属铀阳极氧化膜组成在 XPS 超高真空中随时间的变化

Fig. 7 Variation of UO_3 and UO_{2+x} with time in UHV chamber

为 382.4 eV, 380.9 eV。在 XPS 谱仪超高真空环境下, U4f 峰展宽并向低结合能端位移, U5f 峰强度增大, UO₃ 部分还原成 UO_{2+x}, XPS 定量分析证实了随着时间的增加阳极氧化膜中 UO₃ 的相对原子百分数逐渐减小, 而 UO_{2+x} 浓度相应增大。

致谢:武 胜院士和傅依备研究员为本工作提出了许多宝贵的意见, 在此深表感谢。

参考文献:

- [1] 伏晓国, 刘柯钊, 汪小琳, 等. O₂ 在 U 和 U-Nb 合金表面吸附的 XPS 研究[J]. 金属学报, 2001, 37: 575 ~ 578.
- [2] WANG Xiao-lin, FU Yi-bei, XIE Ren-shou. Surface Chemical Behavior of Triuranium Octaoxide in the Atmosphere of Carbon Monoxide and Hydrogen[J]. J Nucl Mater, 1998, 257: 287 ~ 294.
- [3] 伏晓国, 汪小琳, 余 勇, 等. 金属铀与 H₂ 表面化学行为的 XPS 研究[J]. 原子能科学技术, 2001, 35: 207 ~ 210.
- [4] WINER K, COLMENARES C A, SMITH R L, et al. Interaction of Water Vapour With Clean and Oxygen-covered Uranium Surfaces[J]. Surf Sci, 1987, 183: 67 ~ 99.
- [5] GOUDER T, COLMENARES C A, NAEGELE J R, et al. Study of the Surface Oxidation of Uranium by UV Photoemission Spectroscopy[J]. Surf Sci, 1989, 235: 280 ~ 286.
- [6] ALLEN G C, HOLMES N R. Surface Characterisation of U, U₂, U₃, and UO₃ Using X-ray Photoelectron Spectroscopy[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1987: 3 009 ~ 3 015.
- [7] BULLOCK J S, BROWN A D, DOBBINS A G. Electrochemistry of Aqueous Corrosion—Uranium and Its Alloys[R]: Y-1949. Oak Ridge (USA): Y-12 Plant, 1974.
- [8] BURKE J J. Physical Metallurgy of Uranium Alloys [M]. USA: Hill Publishing Company, 1976. 897.

XPS CHARACTERIZATION OF THE ANODIC OXIDE FILM FORMED ON URANIUM METAL IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

FU Xiao-guo, WANG Xiao-lin, GUO Huan-jun,
WANG Qing-fu, ZHAO Zheng-ping, ZHONG Yong-qiang

China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621900, China

Abstract: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used to examine the anodic oxide film formed on uranium metal in 0.8 mol/L NaOH solution. The U4f_{7/2} fitting spectra suggests that the anodic oxide film is composed of uranium trioxide and a small amount of UO_{2+x}. Under UHV condition, the U4f peak shifts to the lower binding energy, while a gradual increase in the intensity of U5f peak and the broadening of U4f peak are also observed. All of these changes are due to reduction of uranium trioxide in the anodic oxide film. XPS quantitative analysis confirms the occurrence of reduction reaction.

Key words: uranium; sodium hydroxide solution; anodic oxide film; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)