

文章编号:0253-9950(2007)02-0075-05

金属 Ce 表面氧化物的真空稳定性

罗丽珠¹,汪小琳²,伏晓国¹,赵正平¹,刘春荣¹

1. 表面物理与化学国家重点实验室,四川 绵阳 621907; 2. 中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

摘要:为探讨金属铈在超高真空条件下作为钚模拟材料的可行性,采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析技术研究了超高真空条件下金属 Ce 表面氧化物在不同温度时的真空稳定性。实验结果表明,不同温度和超高真空条件下,金属 Ce 表面氧化物的真空稳定性各不相同。在室温、超高真空条件下没有观察到金属 Ce 表面氧化物发生变化;但在 873 K、超高真空条件时,金属 Ce 表面氧化物发生还原反应,样品表面生成 Ce_2O_3 。根据热力学计算,推断了高温、超高真空条件下发生还原反应的过程,金属 Ce 表面氧化物的真空特性与金属 Pu 存在一定差异。

关键词: 铈; 氧化物; XPS; 真空稳定性; 模拟材料

中图分类号: O614.33 文献标识码: A

Stability of Surface Oxides on Cerium Metal

LUO Li-zhu¹, WANG Xiao-lin², FU Xiao-guo¹, ZHAO Zheng-ping¹, LIU Chun-rong¹

1. State Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718 (35), Mianyang 621907, China;
2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Cerium metal is considered as a surrogate of plutonium because of their similarities in physical and chemical properties for scientific research. In order to investigate the feasibility of cerium as a surrogate of plutonium under ultra-high vacuum condition (UHV), stabilities of surface oxides on cerium metal under UHV conditions were studied by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Cerium sample was stored in analysis chamber under UHV condition at room temperature for 19 d and 3 d, respectively. And then, the sample was heated to 673 K and 873 K in order to see any changes on the surface. The results show that the stabilities of surface oxides on cerium metal vary with temperature. At room temperature, there is no change observable on the surface from Ce3d XPS spectra after the storage of 19 d and 3 d respectively. And some deoxidization is found at 673 K and 873 K under UHV condition. Surface oxides on cerium sample transform from CeO_2 to Ce_2O_3 . The transformation is similar to that of plutonium, but the reacting condition for cerium is more rigid than that for plutonium. Attempts on deducing the process of deoxidization was carried out by thermo-dynamical calculations, and the mechanism may not be the same. So there are some difference in properties under UHV between surface oxides on cerium metal and those on plutonium.

Key words: Ce; oxides; XPS; stability under UHV condition; surrogate

收稿日期:2006-11-29; 修订日期:2007-02-05

基金项目:中国工程物理研究院基金资助项目(2004R0504)

作者简介:罗丽珠(1980—),女,江西泰和人,硕士,助理工程师,主要从事表面分析工作。

铈是元素周期表中第 94 号元素,由于其特殊的核性能而备受关注。但是,铈本身的电子结构非常复杂,又具有很强的放射性、化学毒性和极强的化学活性^[1-5],金属铈及其合金性能的理论模拟和实验的系统研究都十分困难。为减少研究工作的危险性 & 降低研究成本,发展模拟材料显得尤其重要。金属 Ce 与金属 Pu 都具有低熔点、非对称晶体结构、多种同素异形体共存、发生相变时都

发生体积变化等特性^[3-5],Ce 与 Pu 的相似性比较列于表 1,而这些特性很大程度上与 f 电子的离域程度相关^[6],且这 2 种元素都处于周期表中 f 电子向定域态转变的位置。由于它们表现出部分相似的体相结构和相变性质以及物理化学性质上的相似性,采用金属 Ce 及其合金作为金属铈及其合金研究的模拟材料具有一定的可行性。

表 1 Ce 与 Pu 的相似性比较
Table 1 Similarities between cerium and plutonium metal

元素 (Element)	同素异形体数目 (Allotrope number)	相变 (Phase transition)	相变体积变化 (Volume collapse due to phase transition)	氧化物晶体结构 (Crystal structure of oxides)
Pu	7	δ - α	25%	CaF ₂ 结构 (CaF ₂ structure)
Ce	5	γ - α	15%~20%	CaF ₂ 结构 (CaF ₂ structure)
元素 (Element)	自然现象 (Self-combustion)	f 电子状态 (State of f electrons)	熔点 (Melting point)	
Pu	是 (Yes)	部分离域 (Partial localized)	913 °C	
Ce	是 (Yes)	部分离域 (Partial localized)	1 077 °C	

国外对金属 Ce 及其合金作为金属 Pu 及其合金模拟材料的实验研究也有报道,主要集中在熔炼模拟^[7-10]和高放废物的固化研究^[11-13],而国内在这方面的研究刚刚起步^[14-15]。金属 Pu 表面生成的 PuO₂ 在超高真空条件下会自发还原成 Pu₂O₃^[16],但金属 Ce 表面氧化物的真空转化研究尚有待系统研究。本工作拟在超高真空条件下对金属 Ce 表面氧化物的真空稳定性进行研究,根据热力学计算探讨实验过程的可能性,以与 Pu 的性能进行对比。

1 实验部分

CeO₂ 粉末标样由包头华美稀土高科技有限公司提供;金属 Ce 样品由丹东金龙稀土有限公司生产,样品尺寸为 $\phi 11.7 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 。金属 Ce 样品经丙酮和酒精去油处理后,用 500—1200 号砂纸进行表面逐级处理,再用绸布清洁样品表面后手套箱中存放约 1 个月。

实验中采用的仪器为美国 Φ 公司生产的 PHI-5600 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS),其本底真空优于 $6.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 。该仪器以 Mg K α (1 253.6 eV) 射线为激发源,发射电压 15 kV,功

率 300 W,谱仪采用半球能量分析器 (HMA) 采集光电子。当通道能量为 58.7 eV 时,用 Ag 3d_{5/2} (368.26 eV) 标定谱仪,谱峰半高宽为 0.8 eV。

2 结果和讨论

2.1 室温下金属 Ce 表面 CeO₂ 的真空稳定性

在 298 K, 10^{-7} Pa 超高真空条件下,首先采用 XPS 分析技术对 Ce 样品初始表面状态进行分析,结果示于图 1 曲线 1。通过与文献^[15]的对比可知,金属 Ce 样品表面生成的氧化物为典型的 CeO₂。随后,将 Ce 样品放置在 X 射线光电子能谱仪的主分析室中进行为期 19 d 的存储实验。存储期间,定期在第 1, 12, 19 天对样品表面状态进行观测,其 Ce3d XPS 谱示于图 1。实验结果表明,样品存储 19 d 后表面仍为典型的 CeO₂。这说明在 298 K, 10^{-7} Pa 超高真空条件下 Ce 样品表面的 CeO₂ 并没有发生自发还原反应。

由于样品在空气中暴露的时间长,而还原反应可能在界面处发生,导致在存储实验期间无法观测其还原反应的发生,故采用 Ar⁺ 离子枪对样品表面蚀刻 5 min。蚀刻前后的 Ce3d XPS 谱示于图 2 曲线 1, 2, 由图 2 可看出,溅射后样品表面

状态发生显著变化。与文献[15]对比可知,溅射后样品表面主要成分为 Ce_2O_3 ;在得到 Ce_2O_3 后,向主分析室中充入 30 Langmuir O_2 ($1 \text{ Langmuir} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$),在样品表面得到少量的 CeO_2 后,再对其超高真空条件下的稳定性进行观测,结果示于图 2。由图 2 可看出,存储 3 d 后,样品表面 Ce3d XPS 谱中除荷电效应有所增加外,并没有其他明显的变化。所以金属 Ce 表面生成的 CeO_2 在 298 K, 10^{-7} Pa 下没有发生还原反应。

由于金属 Ce 的氧化还原电位为 +1.74 V,易在三价(Ce^{3+})和四价(Ce^{4+})之间发生变化,但

在上述实验中并没有观察到其价态的变化,所以拟通过改变实验条件进一步观察样品表面 CeO_2 的真空稳定性。

2.2 高温下金属 Ce 表面 CeO_2 的真空还原反应

对表面含 CeO_2 的金属 Ce 样品在超高真空条件下进行加热,其加热过程分别为:673 K 下加热 60 min;673 K 下加热 40 min 后再在 873 K 下加热 50 min;873 K 下加热 50 min。Ce 样品表面初始状态和 3 种不同加热过程的 Ce3d XPS 谱示于图 3。由图 3 可知,样品在 $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 的超高真空、673 K 下加热 60 min 后,与 Ce 样品表面初始状态的谱线相比,其谱线发生展宽,a,b 峰的峰高比增大,且在 e 处出现一明显凸肩。这可能是在加热条件下样品表面的 Ce_2O_3 与主分析室中残余的 O_2 发生反应生成 CeO_2 。在经过第二种加热实验后,a,b 峰的峰高比明显减小,c,d 峰的峰高比明显增大,且凸肩 e 消失。第三种加热实验前后,样品表面并没有发生明显变化。通过与图 2 曲线 2(Ce_2O_3)的对比发现,经 873 K 加热后,金属 Ce 样品表面的 CeO_2 逐渐转化为 Ce_2O_3 。

2.3 热力学计算

热力学第二定律指出:热和功等能量形式的转化是有一定方向的^[17-19]。当一个化学反应存在化学势差时,化学反应将自发朝化学势减少的方向进行,直到两相处于化学势相等的平衡状态^[11]。由于气体的标准态是温度 t 、压力为标准压

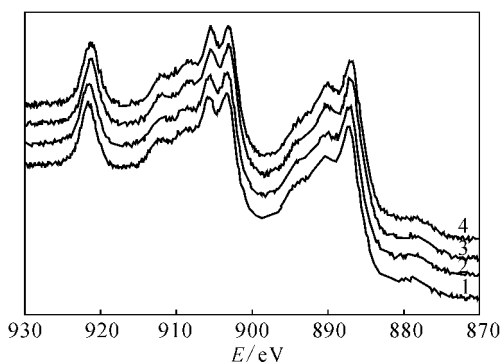


图 1 存储不同时间 Ce 样品的 Ce3d XPS 谱

Fig. 1 Ce3d XPS spectra as a function of different storage time

$t = 298 \text{ K}, p = 10^{-7} \text{ Pa}$;

1—0 d, 2—1 d, 3—12 d, 4—19 d

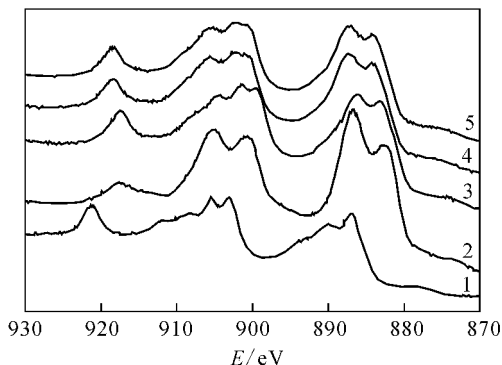


图 2 不同实验条件下 Ce 样品表面的 Ce3d XPS 谱

Fig. 2 Ce3d XPS spectra under different conditions

$t = 298 \text{ K}, p = 10^{-7} \text{ Pa}$;

1—Ce 样品初始表面 (Initial Ce surface),

2—蚀刻 5 min (Etched for 5 min),

3—充入 30 Langmuir O_2 (Fulled with 30 Langmuir O_2),

4—存储 1 天 (1 day storage),

5—存储 3 天 (3 days storage)

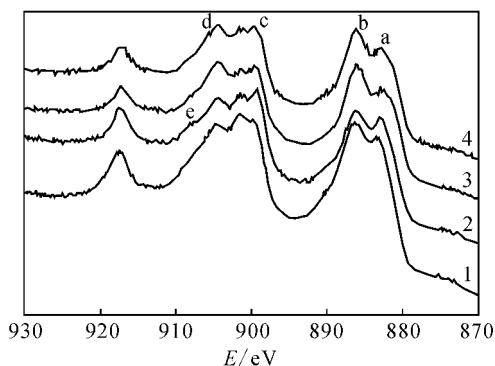


图 3 不同加热过程 Ce 样品表面状态的 Ce3d XPS 谱

Fig. 3 Ce3d XPS spectra under different heating process

$p = 1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$;

1—初始状态 (Initial surface), 2—673 K 加热 60 min (Heated for 60 min at 673 K), 3—673 K 加热 40 min 后 873 K 加热 50 min (Heated for 40 min at 673 K and heated for 50 min at 873 K),

4—873 K 加热 50 min (Heated for 50 min at 873 K)

力 p^\ominus 的纯态理想气体,其化学势为 $\mu^\ominus(p^\ominus, t)$ 。但当环境压力由标准压力 p^\ominus 变至某一个压力 p 时,化学势变为 $\mu(p^\ominus, t, p)$,且有:

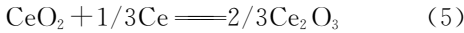
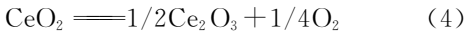
$$\begin{aligned} G^* &= \mu^* = \mu^\ominus + Rt \ln(p/p^\ominus) \\ &= G^\ominus + Rt \ln(p/p^\ominus)。 \end{aligned} \quad (1)$$

超高真空、高温条件下,热力学参数 G, H, S 均是具有广度性质的热力学函数, G, H, S 均随温度、压力而变化^[18]。其中, H, S 随温度的变化如下式所示:

$$H_i^\ominus(T) = \Delta_f H_i^\ominus + \int_{298}^T C_{p,i} dT, \quad (2)$$

$$S_i^\ominus(T) = S_i^\ominus(298) + \int_{298}^T C_{p,i} d \ln T + \sum \frac{\Delta H_i^\ominus}{T_i}。 \quad (3)$$

式(2), (3)中 $\Delta_f H_i^\ominus$ 是纯物质在 298 K 时的标准生成焓, S_i^\ominus 为纯物质的标准摩尔熵; C_p 为恒压摩尔比热。实验过程中可能发生的还原反应为:



反应(4)的反应模式是 CeO_2 的热分解过程;而反应(5)则是金属 Ce 原子向氧化物界面层扩散,与 CeO_2 发生反应生成 Ce_2O_3 。

不同温度、超高真空条件下 2 个可能发生的反应的吉布斯自由能变化列于表 2。

由于化学反应的进行方向是朝吉布斯自由能降低的方向进行,所以,反应进行的判断依据是 ΔG^* 小于 0。由计算结果可知:在室温、超高真空下反应(4)不可能进行,而反应(5)则可能发生;超高真空条件下,673 K 和 873 K 时反应(4)和(5)都有可能发生。室温、超高真空条件下没有观察到还原反应的发生可能是由于反应动力学条件不满足引起的;在高温、超高真空状态下,金属 Ce 表面 CeO_2 的还原反应机理可能是这两种反应中的一个,也可能二者兼而有之,所以,其反应机理还有待进一步研究。

通过实验发现,金属 Ce 表面 CeO_2 在超高真

空缺氧条件下的还原反应受温度的影响比较明显。在超高真空、室温条件下,金属 Pu 表面 PuO_2 自发还原成 Pu_2O_3 ,且加热能加速自发反应的进行,而金属 Ce 必须在高温、超高真空条件下才能观察到其表面氧化物发生还原反应,因此,金属 Ce 表面氧化物的真空特性与金属 Pu 存在一定差异。

3 结 论

不同温度条件下,金属 Ce 表面氧化物的真空稳定性各不相同;室温、超高真空条件下,金属 Ce 表面氧化物 CeO_2 没有发生还原反应,而超高真空、873 K 条件下,金属 Ce 表面氧化物 CeO_2 逐步还原成 Ce_2O_3 。实验结果表明,金属 Ce 表面氧化物的真空特性与金属 Pu 表面氧化物的真空特性存在差异。

参考文献:

- [1] Hecker S S. The Complex World of Plutonium Science[J]. MRS Bulletin, 2001, 26(9): 672-678.
- [2] Larson D T, Haschke J M. XPS-AES Characterization of Plutonium Oxides and Oxide Carbide: The Existence of Plutonium Monoxide[J]. Inorg Chem, 1981, 20: 1 945-1 973.
- [3] Haire R G. Comparison of the Chemical and Physical Properties of f-Element Metals and Oxides: Their Dependence on Electronic Properties[J]. J Alloys Comp, 1995, 223: 185-196.
- [4] Brooks M S S, Eriksson O, Johansson B. From the Transition Metals to the Rare Earths Via the Actinides[J]. J Alloys Comp, 1995, 223: 204-210.
- [5] Edelstein N M. Comparison of the Electronic Structure of Lanthanides and Actinide [J]. J Alloys Comp, 1995, 223: 197-203.
- [6] Gouder T, Wastin F, Rebizant J, et al. Understanding Actinides Through the Role of 5f Electrons[J]. MRS Bulletin, 2001, 26(9): 684-688.
- [7] Gibbs F E, Olson D L, William H. Identification of a Physical Metallurgy Surrogate for the Plutonium-1 wt. % Gallium Alloy[C]// Pillay K K S, Kim K C. Plutonium Futures the Science. Santa Fe, New Mexico, US: Los Alamos National Laboratory, 2000: 98-101.
- [8] Meaker T F, Peeler D K, Conley C M, et al. Liquidus Temperature and Durability of Pu Loaded Lanthanide Borosilicate (LaBS) Glass as a Function

表 2 超高真空条件下反应的吉布斯自由能 ΔG

Table 2 Value of Gibbs free energy under UHV condition

可能的反应 (Possible reactions)	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	298 K	673 K	873 K
(4)	91.49	-18.58	-128.56
(5)	-197.4	-289.49	-330.68

注(Note): $p \leq 1 \times 10^{-7}$ Pa

- of Feed Stream Variation[C]// Cooper N G. Plutonium Future the Science. Santa Fe, New Mexico, US; Los Alamos National Laboratory, 1997: 165-166.
- [9] Rudisill T S, Marra J C, Peeler D K. Vitrification of Rocky Flats Incinerator Ash[C]// Cooper N G. Plutonium Future the Science. Santa Fe, New Mexico, US; Los Alamos National Laboratory, 1997: 175-176.
- [10] Raraz, Mishra, Olson, et al. Electrorefining of Cerium; RFP-4565[R]. Colorado, US; Department of Metallurgical and Materials Engineering, 1992.
- [11] Darab J G, Li H, Schweiger M J, et al. Redox of Plutonium and Cerium in Vitrified Wastes[C]// Cooper N G. Plutonium Future the Science. Santa Fe, New Mexico, US; Los Alamos National Laboratory, 1997: 143-146.
- [12] Marra J C, Cozzi A D, Pierce R A, et al. Cerium as a Surrogate in the Plutonium Immobilized Form, DE-AC09-96SR18500[R]. Indiana US; WSRC-MS-2001-00007, 2001.
- [13] Stefanovsky S V, Kirjanova O I, Yudintsev S V. Cold Crucible Melting of Murataite-Containing Ceramic[C]. WM'01 Conference, Tucson, A Z, 2001.
- [14] Yang Jiangrong, Wang Xiaolin, Xiao Hong, et al. An AES Study of Initial Oxidation of Ce-La Alloy at Room Temperature and Low Oxygen Pressure[J]. Chinese Journal of Rare Earth, 2004, 22 (12): 18-21.
- [15] Luo Lizhu, Wang Xiaolin, Fu Xiaoguo, et al. Study on Surface and Bulk Properties of Ce-5% Lanthanum Alloy [J]. Chinese Journal of Rare Earth, 2004, 22 (12): 22-24.
- [16] Haschke J M, Allen T H, Morales L A. Surface and Corrosion Chemistry of Plutonium [J]. Los Alamos Science, 2000, 26: 252-273.
- [17] 天津大学物理化学教研室. 物理化学, 上册[M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [18] 杨作新, 张霖霖. 无机化学[M]. 广州: 广东高等教育出版社, 2000.
- [19] 蔡少华, 龚孟濂, 史华红. 无机化学基本原理[M]. 广州: 中山大学出版社, 1999.
- [20] 梁英教, 车荫昌, 刘晓霞. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 107-110.