

文章编号:0253-9950(2008)04-0210-05

# KMC 方法定量研究水在二氧化钚表面的吸附行为

陈丕恒,董平,白彬,李炬

中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

**摘要:**根据文献数据,拟合得到了水在二氧化钚表面的脱附活化能:0~0.5 层为 200.0 kJ/mol, 0.5~1 层为 135.0 kJ/mol, 1~2 层为 47.6 kJ/mol, 2~3 层为 43.8 kJ/mol, >3 层为 41.1 kJ/mol。利用这些参数采用动力学蒙特卡罗方法(kinetic Monte Carlo, KMC)定量研究了水在二氧化钚表面的吸附和脱附行为,计算得到几种常见的吸附曲线:吸附动力学曲线、热脱附谱、吸附等温线和吸附等压线,模拟结果和文献数据吻合较好,误差小于 20%。

**关键词:**水;二氧化钚;吸附;KMC

**中图分类号:**TL242 **文献标志码:**A

## Quantificational Study of Water Adsorption on the Surface of PuO<sub>2</sub> by Kinetic Monte Carlo

CHEN Pi-heng, DONG Ping, BAI Bin, LI Ju

China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(516), Mianyang 621900, China

**Abstract:** The dynamic data of water adsorption on the surface of PuO<sub>2</sub> by fitting the data from literature are obtained. By kinetic Monte Carlo (KMC), we have quantitatively studied the adsorption of water on the surface of PuO<sub>2</sub>. Four adsorption curves were calculated: adsorption dynamic curve, thermal desorption curve, adsorption isotherm curve and adsorption isobar curve. Compared with the results of Paffett, Statebake, Haschke etc., the calculation error is below 20%.

**Key words:** water; PuO<sub>2</sub>; adsorption; KMC

钚由于其特殊的核性能而受到人们的关注,然而钚的电子结构以及由此决定的物理、化学性能却让钚成为周期表中最复杂的元素<sup>[1]</sup>。与其他的对角线元素 Ce, Fe, Mn 等一样,钚的氧化物具有很强的催化能力,能够加速氢和氧生成水的反应,可导致潮湿气氛中钚水反应速率为干燥环境中的几十甚至几百倍。因此水在二氧化钚表面的吸附行为成为说明钚水系统复杂化学行为的

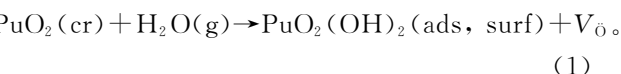
关键<sup>[2]</sup>。

国外早在上世纪 60 年代就开始进行水在二氧化钚表面吸附行为的研究,早期的研究主要由 Stakebake, Steward, Dringman<sup>[3-5]</sup> 开展,此后主要由 Haschke, Paffett 等<sup>[2,6-9]</sup> 开展。这些实验数据表明,水在二氧化钚表面的吸附行为是一个和覆盖率相关联的非线性行为,而传统的 Langmuir, BET 等理论均不能对它进行准确描述<sup>[6]</sup>。

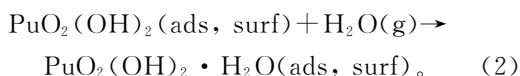
水的吸附是一个随机行为,每次水分子碰撞到二氧化钷表面都以一定的概率吸附,二氧化钷表面吸附的水分子每次热振动也以一定的概率发生脱附。kinetic Monte Carlo 方法是一种随机过程的数值模拟方法,适合于大量随机非线性过程的模拟。它不直接求解多体 Hamilton 方程,而是考虑求解体系处于多种可能状态的概率,然后通过体系可能处于的下一状态进行抽样,从而模拟体系的含时行为。本工作拟采用 kinetic Monte Carlo 方法对水在二氧化钷表面的吸附行为进行定量研究,计算几种常见的吸附曲线,与 Haschke<sup>[2]</sup>, Statebake<sup>[5]</sup>, Paffett<sup>[6]</sup> 等的实验结果进行比较。

## 1 吸附模型和动力学参数的获取

目前,大家比较认可的水在二氧化钷表面的吸附过程分为以下几个步骤<sup>[7]</sup>。第一步:一个水分子与二氧化钷晶格中的氧离子生成 2 个 OH 基,OH 基吸附于二氧化钷晶格中的八面体间隙处,同时产生一个氧的空位。

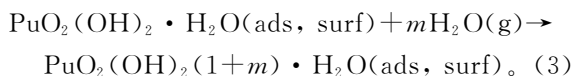


第二步:一个水分子与二氧化钷晶格中的氧离子生成两个 OH 基,这两个 OH 基吸附于这一步和上一步生成的两个四面体氧空位处。



第一步和第二步为化学吸附。水在二氧化钷表面的化学吸附能力要比其他氧化物的情况强得多,一般羟基总是和水共吸附于某一吸附层。在二氧化钷表面,羟基可以单独占据二氧化钷的最近吸附层。这可能和室温下羟基吸附于二氧化钷表面可能会使 5f 电子趋向离域、使钷的能量降低有关。

第三步及以后均为物理吸附,由于 OH 基是极性基团,这使得不同层物理吸附的吸、脱附活化能均有所不同,总的趋势是逐渐减少。



一般  $0 < m < 8$ 。为了采用蒙特卡罗方法进行模拟,还需要对吸附水的三维结构进行描述。室温常压下,  $\text{PuO}_2$  是萤石结构,晶格常数为  $0.5398 \text{ nm}$ <sup>[2]</sup>。萤石结构的惯习面为  $\{110\}$ ,  $\{111\}$  晶面,其次为  $\{100\}$  晶面。表面二维点阵分别为长方、菱

形和正方,最近邻配位数均为 4。作为对  $\{110\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  晶面的综合近似,吸附水结构的顶视图和侧视图示于图 1, 2, 空间群为  $\text{Pmm}2$ 。由图 2 可知,最底层为化学吸附的羟基层,第二层以后为物理吸附的水分子。由于吸附水(或羟基间)的 OH 键键长一般小于  $0.1 \text{ nm}$ <sup>[10]</sup>, 远小于  $\text{PuO}_2$  的晶格常数  $0.5398 \text{ nm}$ , 所以吸附于  $\text{PuO}_2$  表面的水分子间的相互作用很弱,在模拟过程中可忽略吸附水分子间的相互作用。

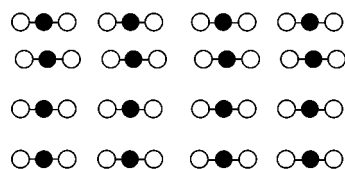


图 1 吸附水结构的顶视图

Fig. 1 Top view of water configuration structure

●—O, ○—H

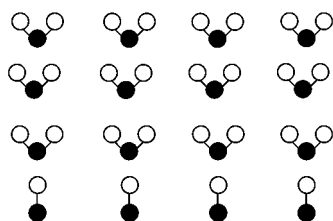


图 2 吸附水结构的侧视图

Fig. 2 Side view of water adsorption structure

●—O, ○—H

采用 KMC 方法对水在  $\text{PuO}_2$  表面的吸附行为进行模拟包括 5 步:1) 根据(4)式和(5)式计算单位时间内碰撞到单位  $\text{PuO}_2$  表面的水分子的个数<sup>[10]</sup>, 其中  $T$  为温度,  $R$  为理想气体常数,  $p_s$  为温度为  $T$  时对应的饱和水蒸气压,  $p(\text{H}_2\text{O})$  为水的分压,  $r_g$  为总的水分子碰撞到单位面积上的碰撞频率;2) 根据当前的吸附状态计算所有吸附水分子的脱附概率总和, 每个水分子的脱附概率按照(6)式计算得到, (6)式中  $r_1$  为水分子的脱附概率,  $f$  为水分子的振动频率, 一般取  $10^6 / \text{s}$ ,  $E_d$  为脱附活化能;3) 根据当前的吸附和脱附事件集抽样得到下一步发生的事件;4) 使抽样得到的事件发生, 并更新当前的事件集;5) 重复 3, 4 两步, 直达到模拟所需次数为止。

$$p_s = \frac{e^{77.34 + 0.0057T - \frac{7235}{T}}}{T^{8.2}} \quad (4)$$

$$r_g = p(\text{H}_2\text{O})/p_s \times e^{\frac{-42.300}{RT}} \quad (5)$$

$$r_1 = f \times e^{\frac{-E_d}{RT}} \quad (6)$$

## 2 脱附活化能的获取

为了实现水在  $\text{PuO}_2$  表面吸附行为的模拟, 还需要获得式(6)中的脱附活化能参数。通过对文献[2]的实验数据进行最小二乘法拟合获得这些参数, 计算晶胞为  $40a_0 \times 40a_0$ , 其中  $a_0$  为  $\text{PuO}_2$  的晶格常数。0~1 层的拟合范围为 100~300 kJ/mol, 第 1 层以上为 40~50 kJ/mol。拟合得到的最优结果如下: 0~0.5 层为 200.0 kJ/mol, 0.5~1 层为 135.0 kJ/mol, 1~2 层为 47.6 kJ/mol, 2~3 层为 43.8 kJ/mol, 3 层以后为 41.1 kJ/mol。采用拟合参数的计算值和实验值的对比示于图 3, 计算值和实验值的平均均方根误差

为 6.2%, 吸脱附活化能的拟合结果列入表 1。表 1 中, 由于 Haschke 的参数为采用 Langmuir 方法计算得到, 而 Paffett 为采用 BET 方法计算得到, 所以两者得到的数据相差比较多, 特别是对于化学吸附阶段的活化能相差甚远, 这也说明了传统的解析吸附理论无法正确描述水在  $\text{PuO}_2$  表面的吸附行为。

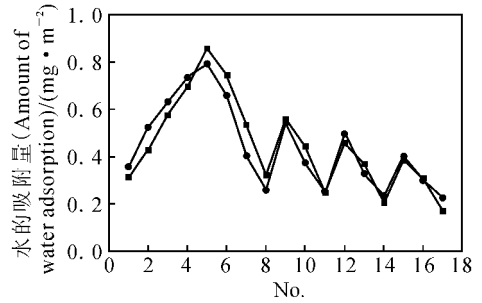


图 3 计算值和实验值的比较

Fig. 3 Compare between calculated and experiments

■——计算值(Calculated), ●——实验值(Experiment)

表 1 水在二氧化钚表面吸附行为的动力学数据

Table 1 Thermodynamics data of water adsorption on plutonium dioxide

数据来源 (Data sources)	$E_{ad}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$				
		0.5 层(Stage)	1 层(Stage)	2 层(Stage)	3 层(Stage)	$\geq 4$ 层(Stage)
Haschke <sup>[2]</sup>	0	285	84		51~44	
Paffett <sup>[6]</sup>	0	172.3	172.3		51.0~42.3	
本工作(This work)	0	200.0	135.0	47.6	43.8	41.1

## 3 计算结果和讨论

采用编写的 KMC 程序和周期性边界条件对  $40 a_0 \times 40 a_0$  理想  $\text{PuO}_2$  表面进行计算, 时间步长取所有吸附事件发生概率  $\frac{2kT}{h} \sum_{i=0}^N \exp(-\frac{E_{ad,i}}{kT})$  与所有脱附事件发生概率之和的倒数<sup>[11]</sup>, 其中  $E_{ad}$  和  $E_d$  分别为吸附和脱附活化能,  $R$  为理想气体常数,  $T$  为温度。定量计算了几种常见的吸附曲线: (1) 吸附动力学曲线; (2) 热脱附谱; (3) 吸附等压线; (4) 吸附等温线; 其中热脱附谱和文献数据吻合很好, 误差小于 5%。吸附等温线和吸附等压线的计算结果与文献数据相比误差小于 20%。

当温度为 298 K、水的分压为 1 576 Pa 时(相当于室温, 50% 的相对湿度), 水的吸附动力学曲线示于图 4。由图 4 可以看出, 经过 80 000 步后, 水的吸附达到平衡; 随着吸附量的增加, 水的吸附

速率逐渐减低。

经过 50 000 步后, 水在二氧化钚表面的吸附形态示于图 5。由图 5 可知, 第 0 层表示  $\text{PuO}_2$ , 第 1 层表示以 OH 方式吸附于  $\text{PuO}_2$  表面的水, 第 2—10 层表示以  $\text{H}_2\text{O}$  分子方式吸附的水。

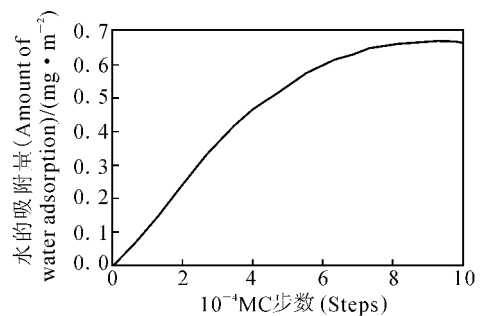


图 4 水的吸附动力学曲线

Fig. 4 Dynamic curve of water adsorption

$T=298 \text{ K}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})=1 \ 576 \text{ Pa}$

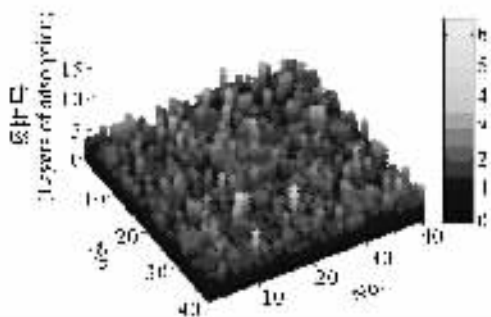


图 5 50 000 步后水在二氧化钷表面的吸附形态  
Fig. 5 Configuration of water after 50 000 MC steps

采用不同方法模拟得到的真空环境下水的热脱附谱示于图 6。由图 6 可知,脱附温度稍低的为采用 BET 方法计算得到的热脱附谱<sup>[6]</sup>,脱附温度稍高的为本实验采用 KMC 方法模拟得到的热脱附谱。初始水的吸附量均为 0.6 mg/m<sup>2</sup>,相当于室温下 50%相对湿度时的吸附量。KMC 模拟结果表明,当温升速率为 0.000 1 K/s 时,水存在 4 个明显的脱附峰,分别为 215, 240, 750, 1 140 K,前 2 个峰为水的脱附峰,后 2 个峰为羟基的脱附峰。与 Paffett<sup>[6]</sup>计算的脱附谱相比,多了 2 个脱附峰。其中 1 140 K 的脱附峰与 Haschke 的实验相吻合<sup>[2]</sup>,215 K 和 240 K 的脱附峰可以认为是 Paffett 脱附谱曲线第一个脱附峰细化的结果。Paffett 模拟的温升速率为 10<sup>-7</sup> K/s,受计算能力限制,本工作仅计算了温升速率为 0.000 1 K/s 的情况,由于温升速率比 Paffett 的高,因此脱附温度均高于 Paffett 计算的脱附温度。

水分压为 2 026 Pa 时的吸附等压线示于图 7,其中的文献数据来自文献<sup>[5]</sup>。由图 7 可看出,在 300~350 K,计算曲线与文献<sup>[5]</sup>结果基本一致,但比文献值约高 0.03 mg/m<sup>2</sup>。这可能是因为文献<sup>[5]</sup>的实验对 PuO<sub>2</sub> 进行脱水处理时还有部分以化学吸附方式吸附于 PuO<sub>2</sub> 表面的水未发生脱附。由于文献<sup>[5]</sup>未说明样品的制备方法,无法对其进行考证。在 300~500 K 的吸附等压线的模拟结果表明,水的吸附等压线类似于指数曲线,而不是传统认为的直线。在 300~380 K 间,随着温度的增加,吸附的水很快发生脱附。通过本工作 KMC 模拟的热脱附谱(图 6)可以看出,在这个温度区间,发生脱附的主要是以物理吸附方式吸附于 PuO<sub>2</sub> 表面的水,当温度达到 380 K 时,水的

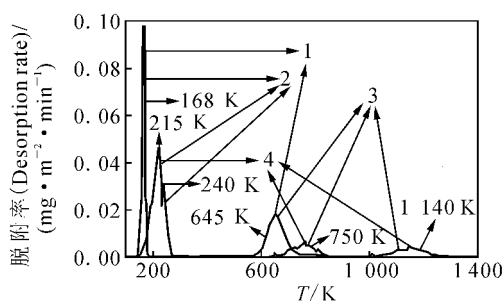


图 6 不同方法模拟得到水在真空环境中的热脱附谱

Fig. 6 Simulation TDMS curves in vacuum using different methods

1——Paffett, 2——H<sub>2</sub>O 脱附(H<sub>2</sub>O desorption),  
3——OH 脱附(OH desorption), 4——KMC

物理脱附行为基本结束。而在 380~500 K 之间,水的脱附行为基本停止,水的吸附量维持在 0.20 mg/m<sup>2</sup> 左右,这和化学吸附的脱附温度高于 780 K 相一致。

温度为 298 K 时的吸附等温线示于图 8,其中的文献数据来自文献<sup>[2]</sup>。由图 8 可看出,在水的分压大于 1 000 Pa 时,计算的吸附等温线数据和文献<sup>[2]</sup>的实验数据吻合很好,相对误差小于 3%;当水的分压较低时,相对误差较大,约为 20%,绝对误差小于 0.06 mg/m<sup>2</sup>,平均残差为 -0.001 3 mg/m<sup>2</sup>。文献<sup>[2]</sup>的样品制备方法是将二氧化钷在 1 223 K 煅烧制得。图 6 中热脱附谱的模拟结果表明,水的最高解吸附温度为 1 060 K,在 1 223 K 的高温下,吸附于 PuO<sub>2</sub> 表面的水应全部发生解吸附,不应存在残差,这和平均残差为 -0.001 3 mg/m<sup>2</sup> 相吻合。

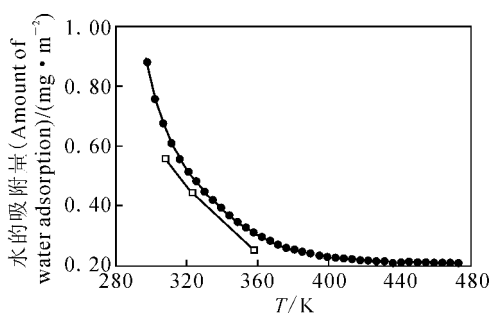


图 7 水的吸附等压线

Fig. 7 Adsorption isobaric curve  
 $p(\text{H}_2\text{O}) = 2\ 026\ \text{Pa}$

●——本工作(This work), □——文献<sup>[5]</sup>(Reference [5])

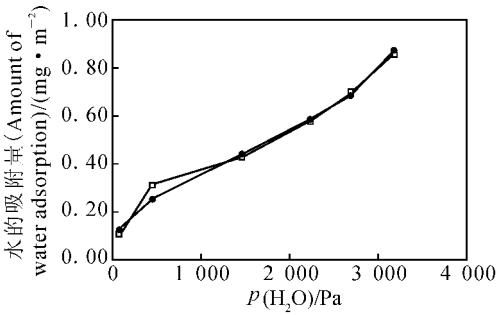


图 8 吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isothermal curve

T=298 K

□——文献[2](Reference [2]), ●——本工作(This work)

## 4 结 论

建立了水在  $\text{PuO}_2$  表面吸附的三维结构模型,编写了相关的 KMC 程序。采用编写的程序根据文献数据拟合得到了水在  $\text{PuO}_2$  表面的脱附活化能:0~0.5 层为 200.0 kJ/mol, 0.5~1 层为 135.0 kJ/mol, 1~2 层为 47.6 kJ/mol, 2~3 层为 43.8 kJ/mol, >3 层为 41.1 kJ/mol。采用这些参数计算得到几种常见的吸附曲线:吸附动力学曲线、热脱附谱、吸附等温线和吸附等压线,模拟结果和文献实验数据吻合较好,误差小于 20%,能正确描述水在二氧化钚表面的吸附行为。

致谢:感谢刘柯钊、李嵘等同志在课题中给予的帮助和指导。

## 参考文献:

[1] Duffey J M. Stabilization, Packaging, and Storage of Plutonium-Bearing Materials, DOE-STD-3013-2000[R]. Washington, DC: US Department of Energy, 2000.

- [2] Haschke J M, Ricketts T E. Adsorption of Water on Plutonium Dioxide [J]. J Alloys Comp, 1997, 252: 148-156.
- [3] Stakebake J L. Thermal Desorption Study of the Surface Interactions Between Water and Plutonium Dioxide [J]. J Phys Chem, 1973, 77 (5) : 581-582.
- [4] Stakebake J L, Steward L M. Water Vapor Adsorption on Plutonium Dioxide[J]. J Colloid Interface Sci, 1973, 42(2): 328-333.
- [5] Stakebake J L, Dringman M R. Desorption From Plutonium Dioxide, US DOE Report RFP-1248 [R]. Michigan: Dow Chemical Company, 1968.
- [6] Paffett M T, Dan Kelly, Joyce S A. A Critical Examination of the Thermodynamic of Water Adsorption on Actinide Oxide Surfaces[J]. J Nucl Mater, 2003, 322: 45-56.
- [7] Haschke J M. Thermodynamics of Water Sorption on  $\text{PuO}_2$ : Consequences for Oxide Storage and Solubility [J]. J Nucl Mater, 2005, 344: 8-12.
- [8] Haschke J M, Allen T H, Stakebake J L. Reaction Kinetics of Plutonium With Oxygen, Water and Humid Air; Moisture Enhancement of the Corrosion Rate[J]. J Alloys Comp, 1996, 243: 23-35.
- [9] Haschke J M, Ricketts T E. Plutonium Dioxide Storage: Conditions for Preparation and Handling, US DOE Report LA-12999-MS[R]. New Mexico: Los Alamos National Laboratory, 1995.
- [10] Henderson M A. The Interaction of Water With Solid Surface: Fundamental Aspects Revisited[J]. Surface Science Reports, 2002, 46: 1-308.
- [11] Landau D P, Binder K. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics[M]. Cambridge: Cambridge University Press. 2000: 7-46 .