

熔盐堆中石墨吸附氚的理论研究

吴喜军^{1,2} 钱楠² 王广华² 黄豫² 邓柯² 陈学坤¹ 曾友石²
吴胜伟² 刘文冠² 刘卫²

1 (南华大学 数理学院 衡阳 421001)

2 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

摘要 为明确石墨表面的氟、氟化氚中的氟和单空位缺陷对氚吸附的影响机理,利用第一性原理模拟研究熔盐堆中石墨对氚的吸附,研究了在完整石墨和单空位石墨表面上氢原子(离子)、氟原子(离子)、氟气分子与氟化氢分子的吸附行为。研究发现:当氟和氢同时存在的时候,氟会优先和石墨表面的碳原子成键;石墨表面的单空位促使氟化氢在单空位处解离,以化学吸附形式存在;石墨表面吸附氢(或者氟)、氟后,表面会发生畸变;可预测熔盐堆运行过程中,氚会优先在反应堆中的石墨表面的单空位等反应活性强的地方吸附、积聚。

关键词 氚, 氟, 石墨, 吸附, 第一性原理, 熔盐堆

中图分类号 TL341

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.060602

Theoretical study of tritium adsorption on graphite in molten salt reactor

WU Xijun^{1,2} QIAN Nan² WANG Guanghua² HUANG Yu² DENG Ke² CHEN Xuekun¹
ZENG Youshi² WU Shengwei² LIU Wenguan² LIU Wei²

1(School of Mathematics and Physics, University of South China, Hengyang 421001, China)

2(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

Abstract [Background] In molten salt reactor, the graphite can adsorb a mass of tritium. Fluorine is a constituent of molten salt, and neutron irradiation can induce a number of defects on the graphite in molten salt reactor. It is necessary to study the influence of fluorine and the defects of the graphite on tritium adsorption in molten salt reactor. [Purpose] This study aims to reveal the influence mechanism of fluorine and monovacancy defect on tritium adsorption on graphite surface. [Methods] Simulation study of the adsorption behaviors of hydrogen, fluorine and hydrogen fluoride on the surfaces of perfect graphene and vacancy-defected graphene were carried out by using first-principles calculations. [Results] The results indicate that fluorine preferentially bonds with carbon atoms when hydrogen and fluorine exist at the same time. The monovacancy on graphite surface prompts hydrogen fluoride molecule to dissolve and bond with carbon atom. Moreover, the graphite surface can be distorted after adsorbing hydrogen and fluorine. [Conclusion] Tritium generated from the molten salt reactor will be preferentially adsorbed and accumulate in the regions with more reactive activities such as monovacancy.

Key words Tritium, Fluorine, Graphite, Adsorption, First-principles calculation, Molten salt reactor

国家自然科学基金(No.51601212)、中国科学院战略性先导科技专项(No.XDA0202020)资助

第一作者: 吴喜军, 男, 1980年出生, 2015年于南华大学获博士学位, 核技术及应用专业, 讲师, 研究领域为核材料退役治理

通信作者: 曾友石, E-mail: zengyoushi@sinap.ac.cn; 吴胜伟, E-mail: wushengwei@sinap.ac.cn; 刘文冠, E-mail: liuwenguan@sinap.ac.cn

收稿日期: 2017-11-14, 修回日期: 2018-01-15

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51601212), Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA0202020)

First author: WU Xijun, male, born in 1980, graduated from University of South China with a doctoral degree in 2015, major in nuclear technology and application, lecturer, focusing on decommissioning of nuclear materials

Corresponding author: ZENG Youshi, E-mail: zengyoushi@sinap.ac.cn; WU Shengwei, E-mail: wushengwei@sinap.ac.cn; LIU Wenguan, E-mail: liuwenguan@sinap.ac.cn

Received date: 2017-11-14, revised date: 2018-01-15

液态燃料熔盐堆是第四代核能系统国际论坛(Generation IV International Forum, GIF)推荐的 6 个最具前景的第四代核反应堆之一^[1-2]。熔盐堆以 FLiBe 熔盐作为冷却剂,有着复杂的中子活化反应,能产生大量的氚(T)^[3-4]。其中主要的反应道包括:⁶Li(n,a)T、⁷Li(n,na)T、⁹Be(n,a)⁶He、¹⁹F(n,¹⁷O)T 以及三体裂变等,其中 ⁶Li 与热中子的反应占到 90% 以上。因此, T 是使用 FLiBe 熔盐的熔盐堆的固有产物^[5], T 控问题也是熔盐堆所面临的一大挑战。熔盐堆中的 T 最初以氟化氚(TF)的形态溶解在熔盐中, TF 会腐蚀哈氏镍合金,且 T 具有很强的渗透能力^[6-7],会进入堆仓环境,并会扩散到外界环境中。

美国橡树岭实验室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)的熔盐反应堆实验 MSRE (Molten Salt Reactor Experiment)研究发现,熔盐堆中的石墨能吸附大量的 T,相当于 T 总产量的 15% 左右^[6],因此,石墨与 T 的相互作用对于熔盐堆中 T 行为有很大影响。鉴于 T 的渗透性、放射性以及毒性等原因,而作为 T 的同位素,氢(H)、氘(D)具有与 T 相似的吸附、迁移与脱附特性,所以通常利用 H (或 D) 来代替 T 开展 T 在反应堆石墨材料中的吸附、脱附行为研究^[8-11]。但 H 的原子尺寸和质量太小,常规的实验技术难以直接去表征 H 在材料中的微观行为。近年来,利用超级计算集群的理论模拟技术已经发展成一个强大的研究手段^[12-13]。其中的第一性原理模拟可以非常方便地从原子和电子层次上研究深层次的物理机理,能够为实验提供理论指导,补充并促进实验。对于 H (或 T) 在材料中的行为的研究,第一性原理模拟并不存在实验上所面临的困难,因 H、T 拥有相同的价电子,质量因素并不影响薛定谔方程的求解,因此可基于第一性原理,通过研究 H 原子在石墨上的吸附机理来分析 T 原子的相应行为^[11]。

F 是熔盐的组成成分,也会在石墨表面吸附。同时, T 在熔盐中也会以 TF 的形式存在。而现有的研究没有涉及 F 对石墨表面 T 吸附行为影响的研究。在熔盐堆堆芯的高辐照条件下,中子随熔盐的流入而进入核石墨内部,这将增加核石墨内部的中子辐照剂量^[14],石墨表面会产生大量的辐照缺陷,由于单空位是石墨表面最简单、最常见的缺陷,因此,本研究以 H 代替 T,利用第一性原理模拟研究熔盐堆条件下石墨吸附 T 的微观机理,研究在完整石墨和单空位石墨表面上 H 原子(离子)、F 原子(离子)、氟化氢(HF)分子和 F₂ 分子的吸附,揭示石墨表面的 F、TF 中的 F 和单空位缺陷对 T 吸附的影响。

1 计算方法及计算模型

基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[15]的维也纳从头计算模拟软件包(VASP)^[16-18]被用来对体系的性质进行计算。前人在研究 H^[19]、O₂^[20]等原子(或分子)在石墨表面的吸附行为时发现,相邻两层石墨层间的范德瓦尔斯作用力相对于石墨表面的吸附行为的影响可以忽略,同时为避免周期性边界条件导致的镜像作用,所以构建一个包括 72 个碳原子的 6×6 六边形单层石墨超胞模拟石墨表面,三个方向都采用了周期性边界条件,超胞 z 方向的大小为 18.76 Å。交换关联作用使用的是广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA) PW91^[21],平面波的截断能为 450 eV,布里渊区积分的 K 点取样采用 Gamma 点居中的网格,网格大小为 4×4×1。采用能量收敛标准为 10⁻⁶ eV、力收敛标准为 0.01 eV·Å⁻¹ 的共轭梯度方案进行结构优化。优化后的完整石墨表面结构见图 1(a),晶格常数为 2.466 Å,和实验值(a=b=(2.464±0.002) Å)相吻合^[22]。

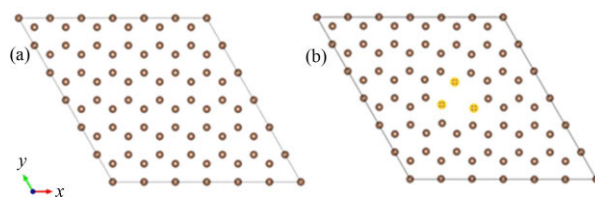


图 1 优化后的完整单层石墨表面(a)与含单空位单层石墨表面结构(b)

Fig.1 Optimized structures of perfect grapheme (a) and vacancy-defected grapheme (b)

在石墨表面缺失一个原子,即为单空位,实验上已经观察到石墨表面的单空位缺陷^[23-24]。石墨表面的单空位处会发生 Jahn-Teller 变形,即单空位处的 3 个碳原子中的两个相互靠近并成键,剩余一个碳原子处存在悬挂键。由于 Jahn-Teller 变形,单空位 3 个悬挂键中的两个悬挂键向失去原子的方向饱和,形成一个五元环。变形后的构型使单空位缺陷一直有个悬挂键,增强了其化学活性,容易与其他粒子发生反应且束缚在空位处^[25-27],经结构优化后的含单空位单层石墨的原子结构见图 1(b)。

2 H 原子和 F 原子在完整石墨表面的吸附

模拟 H 原子和 F 原子在完整石墨表面的吸附时,不论是 H 原子还是 F 原子,其在石墨表面的稳定吸附位置都是 Top 位,也就是吸附在 C 原子的正上方,相应的 C-H 键、C-F 键垂直于石墨表面,

C-H 键和 C-F 键的键长分别为 1.12 Å 和 1.57 Å。C-F 键的长度长于 C-H 键的主要原因是 F 原子的半径要大于 H 原子的半径。H 原子和 F 原子在石墨表面的吸附都引起了石墨表面发生畸变，吸附处的 C 原子都被拉出石墨表面，原来平面的 sp^2 杂化的 C-C 键逐渐向立体的 sp^3 杂化方向转变。本文计算 H 原子和 F 原子在完整石墨表面的吸附能分别为 -0.73 eV (-0.67 eV^[28])和 -2.42 eV，F 原子在完整石墨表面的吸附能要远高于 H 原子，C-F 键的强度要远高于 C-H 键的强度，因此 F 更容易吸附在石墨表面，并且其吸附强度要更高。

3 F₂ 在完整石墨和单空位石墨表面的吸附

3.1 F₂ 在完整石墨表面的吸附

模拟 F₂ 在完整石墨表面的吸附时，经原子位置优化后，石墨表面吸附 F₂ 的原子位置的侧视图见图 2(a)。可见，经过结构优化后，原本的 F₂ 分子裂解。两个 F 原子吸附于两个较远的 C 原子上，并与 C 原子成键，此处的 C-F 键长为 1.38 Å，两个 F 原子间的距离达到了 3.07 Å。石墨表面由于吸附 F 原子而发生表面畸变，F 原子附近的 C 原子被拉出原来的

石墨面，从而向上翘起，特别是直接与 F 原子成键的两个碳原子向上翘起的幅度最大，其偏离石墨面的距离为 0.53 Å。完整石墨表面上的 C 原子为 sp^2 杂化，每个 C 周围都要 3 个相邻的 C 原子。当 C 原子再和 F 原子成键时，原来 C 的 sp^2 杂化向 sp^3 杂化过渡，而 sp^3 杂化是立体结构，不再是 sp^2 的平面结构了，所以和 F 原子成键的那个 C 原子会向石墨面上翘起，形成立体结构。

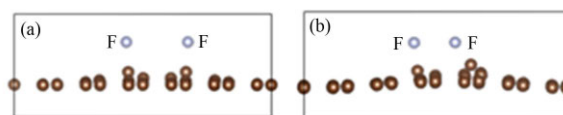


图 2 优化后的 F₂ 在完整石墨表面(a)与单空位石墨表面的吸附结构侧视图(b)

Fig.2 Side view of optimized adsorption structures of F₂ on perfect graphene (a) and vacancy-defected graphene (b)

表 1 是 F₂ 在完整石墨表面的计算结果，其中吸附能为 -1.82 eV/F₂。从吸附能及 F 原子与 C 原子的最小距离的数值来看，F₂ 在完整石墨表面是化学吸附，能量的计算结果和优化后的原子构型的结果相一致。

表 1 F₂ 在石墨表面吸附的计算结果
Table 1 The calculated results of F₂ adsorption on graphite surface

吸附构型 Adsorption configuration	F 原子与 C 原子的最小距离 Minimum distance between F and C atoms / Å	吸附能 Adsorption energy / eV
F ₂ 在完整石墨表面 F ₂ on the surface of perfect graphite	1.57	-1.82
F ₂ 在单空位石墨表面 F ₂ on the surface of vacancy-defect graphite	1.57	-5.33

3.2 F₂ 在单空位石墨表面的吸附

单空位石墨表面吸附 F₂ 时，优化后的原子位置的侧视图见图 2(b)。显然，在石墨的空位处 F₂ 发生裂解，分别和空位处的两个 C 原子成键。空位处的 C 原子与近邻的两个 C 原子及一个 F 原子成键（此处 C-F 键长为 1.57 Å），形成类 sp^2 杂化键。空位处的 F 原子同样引起了石墨表面发生畸变，此处的畸变也受到了空位处的 F 原子之间的排斥作用的影响。F₂ 在单空位石墨表面的吸附能约为 -5.33 eV/F₂，显著高于 F₂ 在完整石墨表面的吸附能 -1.82 eV/F₂，说明 F₂ 优先在空位处吸附。因为空位处 C 原子存在悬挂键，F₂ 分子在这里分解，正好和有悬挂键的 C 原子成键，所以其结合更稳定。

4 HF 在完整石墨和单空位石墨表面吸附

4.1 HF 在完整石墨表面的吸附

完整石墨表面吸附 HF 时，因 F 原子相较 H 原子而言，在完整石墨表面最稳定的 Top 位的具有更强的吸附能。所以经结构优化后，石墨表面的 HF 分子的方向垂直于石墨表面，H 原子在下，F 原子在上（图 3），HF 在完整石墨表面吸附的计算结果

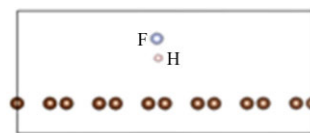


图 3 优化后的 HF 在完整石墨表面的吸附结构侧视图
Fig.3 The side view of optimized adsorption structures of HF on perfect graphene

列于表 2, 其中吸附能只有 -0.02 eV/HF。HF 分子的 H 原子与石墨表面 C 原子的最小距离达 2.20 Å, 远超 C-H 键的长度 1.12 Å, 且石墨表面几乎没有畸

变, H-F 键长维持优化前的 0.92 Å, 可见 HF 在石墨表面属于物理吸附。本文认为造成物理吸附的原因是 HF 分子化学性质不如 F_2 的活泼。

表 2 HF 分子在石墨表面吸附的计算结果
Table 2 The calculated results of HF molecule adsorption on graphite surface

吸附构型 Adsorption configuration	HF 分子与 C 原子的最小距离 Minimum distance between HF molecule and C atoms / Å	H-F 键长 Bond length of H-F / Å	吸附能 Adsorption energy / eV
HF 在完整石墨表面 HF on the surface of perfect graphite	2.20	0.92	-0.02
HF 在单空位石墨表面 HF on the surface of vacancy-defect graphite	1.13	1.77	-1.66

4.2 HF 在单空位石墨表面的吸附

单空位石墨表面吸附 HF 分子时, 优化后的原子位置的俯视图、侧视图见图 4。从图 4(a)可以看出, HF 分子在单空位处发生了解离吸附, H 原子(离子)和 F 原子(离子)的距离达到 1.77 Å (此时 H-F 键已断裂), 它们分别与 C 原子形成 C-H 键和 C-F 键。由图 4(b)可以看出, H 原子和 F 原子引起了单空位石墨表面发生畸变, 这也是 C 原子从 sp^2 杂化向 sp^3 杂化转变所致。HF 在单空位石墨表面吸附的计算结果列于表 2, 其中 HF 的吸附能为 -1.66 eV, 因 HF 已裂解吸附在单空位处的 C 原子上, 所以 HF 分子与石墨表面 C 原子的最小距离就是 C-H 键长, 为 1.13 Å。可见, HF 分子在石墨表面单空位处的吸附属于化学吸附, 石墨表面中的单空位对于 HF 的裂解吸附起到了类似催化剂的促进作用。

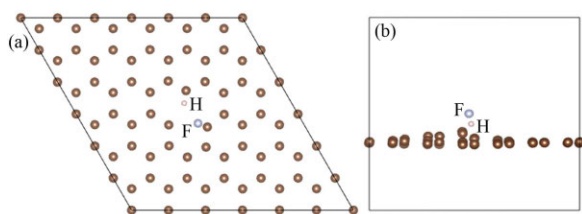


图 4 优化后的 HF 在单空位石墨表面的吸附结构
(a) 俯视图, (b) 侧视图

Fig.4 The optimized adsorption structures of HF on vacancy-defected graphene
(a) Top views, (b) Side views

5 结语

利用第一性原理模拟研究熔盐堆条件下石墨吸附氚的微观机理, 研究了 H 原子、F 原子、HF 分子和 F_2 在完整石墨和单空位石墨表面上分子的吸附行为, 研究发现:

1) F 原子比 H 原子更容易和 C 原子成键, 其结合能分别是 -2.42 eV 和 -0.73 eV。 F_2 分子会在完整石墨表面裂解, 而 HF 不会, 且分属于化学与物理

吸附。可见, F 原子和 F_2 分子的化学性质较 H 原子和 HF 分子更活泼, 当 F 原子和 H 原子同时存在的时候, F 原子会优先和石墨表面的 C 原子成键。

2) 石墨表面上的单空位缺陷存在的悬挂键会促使 HF 和 F_2 分子在单空位处裂解, 并形成化学吸附。导致 F_2 和 HF 在单空位处的吸附能都高于它们在完整石墨表面的吸附能, 可预测熔盐堆条件下的氚会优先在单空位等反应活性强的地方吸附、积聚。

3) 当石墨表面的 C 原子与 H 原子或者 F 原子成键后, 都将导致石墨表面发生畸变。同时, 临近的 H 原子、F 原子之间存在的排斥作用也会加剧这种畸变。

参考文献

- 1 Leblanc D. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea[J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, 240(6): 1644-1656. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2009.12.033.
- 2 U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum. A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems[R]. 2002-12. GIF-002-00, <http://gif.intel.gov/>.
- 3 Mays G T. Distribution and behavior of tritium in the coolant-salt technology facility (ORNL/TM-5759)[R]. Tennessee, US: Oak Ridge, 1977.
- 4 Sohal M S. Molten-salt reactor program: semiannual progress report for period ending (ORNL-4832)[R]. Tennessee, US: Oak Ridge, 1972.
- 5 皮力, 刘卫, 张东勋, 等. 用氢同位素估算氚在熔盐堆结构材料中的渗透[J]. 核技术, 2015, 38(3): 030602. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.030602. PI Li, LIU Wei, ZHANG Dongxun, et al. Estimation of permeability of tritium in structural materials of molten salt reactor based on hydrogen isotope[J]. Nuclear Techniques, 2015, 38(3): 030602. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.030602.

- 6 McNeese L E. Molten salt reactor program, semi-annual progress report (ORNL-5132)[R]. Tennessee, US: Oak Ridge, 1976.
- 7 黄豫, 刘卫, 肖德涛. 熔盐堆中氚的控制和监测[J]. 核技术, 2011, **34**(8): 632–636.
HUANG Yu, LIU Wei, XIAO Detao. Control and monitoring of tritium in molten salt reactor[J]. Nuclear Techniques, 2011, **34**(8): 632–636.
- 8 Guillou L M, Toulhoat N, Pipon Y, *et al.* Deuterium migration in nuclear graphite: consequences for the behavior of tritium in CO₂-cooled reactors and for the decontamination of irradiated graphite waste[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, **461**: 72–77. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.03.005.
- 9 Atsumi H, Tanabe T, Shikama T. Bulk hydrogen retention in neutron-irradiated graphite at elevated temperatures[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, **390**: 581–584. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.01.112.
- 10 Atsumi H, Takemura Y, Miyabe T, *et al.* Desorption of hydrogen trapped in carbon and graphite[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, **442**: 746–750. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.03.041.
- 11 Li H, Yang C, Fang C, *et al.* Experimental study on the adsorption and desorption of tritium in the graphite materials for HTR-PM[J]. Progress in Nuclear Energy, 2015, **85**: 676–681. DOI: 10.1016/j.pnucene.2015.09.003.
- 12 Yamaguchi M, Shiga M, Kaburaki H. Grain boundary decohesion by impurity segregation in a nickel-sulfur system[J]. Science, 2005, **307**(5708): 393–397. DOI: 10.1126/science.1104624.
- 13 Lu Y, Feng Y P. Adsorptions of hydrogen on graphene and other forms of carbon structures: first principle calculations[J]. Nanoscale, 2011, **3**(6): 2444–2453. DOI: 10.1039/c1nr10118h.
- 14 杨雄, 曾广礼, 顾晨光, 等. V 型凹口对液态熔盐堆用核石墨构件应力分析的影响[J]. 核技术, 2017, **40**(7): 070601. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.070601.
YANG Xiong, ZENG Guangli, GU Chenguang, *et al.* Effect of V shape notch on stress analysis of nuclear graphite component for liquid molten salt reactor[J]. Nuclear Techniques, 2017, **40**(7): 070601. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2017.hjs.40.070601.
- 15 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical Review, 1964, **136**(3B): B864–B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- 16 Kresse G. Ab-Initio molecular-dynamics for liquid-metals[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, **193**: 222–229. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00355-X.
- 17 Kresse G, Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, **54**(16): 11169–11186. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169.
- 18 Kresse G, Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals[J]. Physical Review B, 1993, **47**(1): 558–561. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.
- 19 Yang L, Stephen A S, Wen G Z, *et al.* Hydrogen-induced magnetization and tunable hydrogen storage in graphitic structures[J]. Physical Review B, 2008, **77**: 134114–134121. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.134114.
- 20 Liu J, Wang C, Liang T X, *et al.* Density functional theory investigation of oxygen interaction with boron-doped graphite[J]. Applied Surface Science, 2016, **390**: 273–282. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.08.004.
- 21 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy[J]. Physical Review B, 1992, **45**(23): 13244–13249. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- 22 Peter T, Ruey C. Structure of graphite by neutron diffraction[J]. Nature, 1975, **258**(5531): 136–137. DOI: 10.1038/258136a0.
- 23 Gass M H, Bangert U, Bleloch A L, *et al.* Free-standing graphene at atomic resolution[J]. Nature Nanotechnology, 2008, **3**(11): 676–681. DOI: 10.1038/nnano.2008.280.
- 24 Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, *et al.* Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes[J]. Nano Letters, 2008, **8**(11): 3582–3586. DOI: 10.1021/nl801386m.
- 25 Zhang W, Sun L T, Xu Z J, *et al.* Migration of gold atoms in graphene ribbons: role of the edges[J]. Physical Review B, 2010, **81**(12): 125425–125429. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125425.
- 26 Zhang Y H, Chen Y B, Zhou K G, *et al.* Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study[J]. Nanotechnology, 2009, **20**(18): 185504–185509. DOI: 10.1088/0957-4484/20/18/185504.
- 27 Erni R, Rossell M D, Nguyen M T, *et al.* Stability and dynamics of small molecules trapped on graphene[J]. Physical Review B, 2010, **82**(16): 165443–165448. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.165443.
- 28 Sha X W, Jackson B. First-principles study of the structural and energetic properties of H atoms on a graphite (0001) surface[J]. Surface Science, 2002, **496**: 318–330. DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01602-8.