

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВА LiF-BeF₂ СОДЕРЖАЩИЙ ТРИТИЙ

Относительно низкая температура плавления смеси литиевой и бериллиевой солей LiF-BeF₂, более известна как «FLiBe», представляет особый интерес для проектов атомной промышленности. Применение расплавов солей в качестве теплоносителя и/или ядерного топлива значительно повышает термодинамический коэффициент полезного действия атомных электростанций за счёт более высокой разницы температур между нагревателем и холодильником. Кроме того, для использования жидко-солевого теплоносителя не требуется высокого давления, в отличие от водо-водяного ядерного реактора.

Проблемой использования расплава LiF-BeF₂ и других солевых расплавов, в состав которых входит литий и/или бериллий, в качестве теплоносителя в жидко-солевом ядерном реакторе является образование трития в результате ядерной реакции, вызванной воздействием нейтронов. Присутствие в расплаве трития является проблемой как с точки зрения долговечности реактора, так и безопасности. Тритий в расплаве в основном содержится в виде фторида, который является коррозионным веществом, что негативно сказывается на конструктивных материалах.

Целью работы является первопринципное изучение влияния трития на свойства расплавов LiF-BeF₂ в зависимости от температуры и количества трития в расплаве.

Расчёты проводились в программном пакете SIESTA [1]. В работе расплав LiF-BeF₂ задавался с использованием кубической ячейки, в которую входили 8 Be, 16 Li и 32 F, т.е. исследовался расплав с отношением LiF к BeF₂ как 67 к 33 %. Граничные условия исследуемых систем были подобраны так, чтобы отношение суммарной массы всех частиц системы к объёму ограниченному векторами трансляции совпадало с экспериментальными данными плотности расплава [2]. Начальная структура системы, не содержащей примесей, представлена на рис. 1. Ионы трития вносились в систему путём замещения одного или двух ионов лития. При этом были рассчитаны системы, содержащие и не содержащие атомы гелия. Количество атомов гелия внесённых в систему бралось равным числу ионов трития в системе. Для всех рассмотренных в данной работе систем было проведено *ab*

initio молекулярно-динамическое моделирование с использованием обобщенного градиентного приближения в форме PBE. Моделирование проводилось с использованием термостата Нозе-Гувера при температурах 873, 973 и 1073 К. Длина шага по времени составляла 1 фс при продолжительности расчетов ~1200 временных шагов. Плотность трёхмерной сетки для расчёта электронной плотности задавалась с помощью энергии отсечки равной 400 Ry.

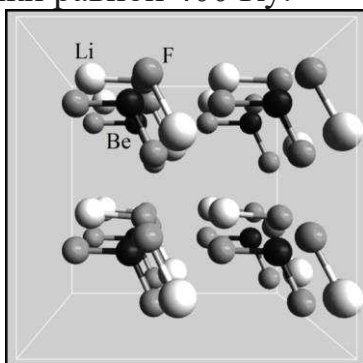


Рисунок 1 - Начальная структура LiF-BeF₂

На рис. 2 представлены геометрические структуры системы «чистый» FLiBe полученные для температур 873, 973 и 1073 К. Во всех рассмотренных беспримесных системах первая координационная сфера бериллия включает в себя 4 иона фтора, образующих треугольную пирамиду, центром которой является ион бериллия. Первая координационная сфера лития включает в себя от 3 до 6 ионов F⁻ с длинами связей от 1.61 до 2.80 Å при средней длине 2.06 Å. Выявленные первые координационные сферы лития и бериллия представлены на рис. 3. Замена иона лития ионом трития, а также внесение в систему гелия, не ведёт к изменению геометрических структур, образованных литием. Однако полученная в ходе расчётов первая координационная сфера бериллия при внесении в систему трития может сократиться с 4 до 3 ионов фтора. Ион [BeF₃]⁻ образуется вследствие возникновения в расплаве соединения TF, что вызывает выход иона фтора из первой координационной сферы [BeF₄]²⁻.

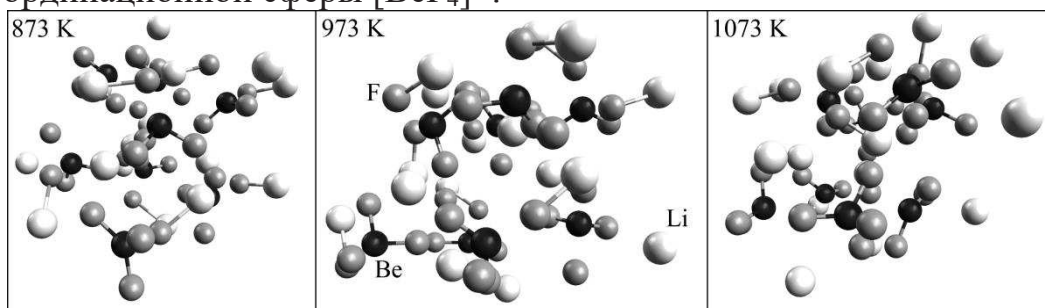


Рисунок 2 - Геометрические структуры, полученные для систем «чистый» FLiBe при температурах 873, 973 и 1073 К

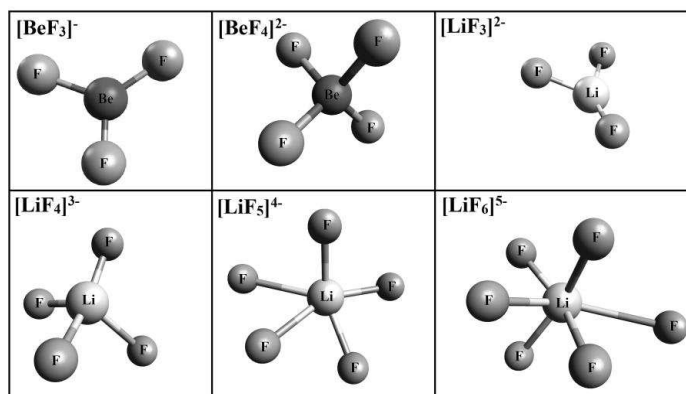


Рисунок 3 - Геометрические структуры первых координационных сфер бериллия и лития

На рис. 4 представлены примеры временных зависимостей длин связей Т-Ф при температуре 873 К и замещении лития тритием. Полученные зависимости указывают на наличие от 1 до 2 ионов фтора в первой координационной сфере трития. На рис. 5 представлены следующие выявленные соединения трития: $[\text{TF}_2]^-$ с длинами связей Т-Ф $\sim 1.1 \text{ \AA}$ (рис. 4, 1Т ~ 750 шаг); $[\text{TF}_2]^-$ с длинами связей Т-Ф $\sim 1 \text{ \AA}$ и $\sim 1.5 \text{ \AA}$ (рис. 4, первый тритий 2Т ~ 700 шаг); и соединение TF с длиной связи Т-Ф $\sim 0.95 \text{ \AA}$ (рис. 4, второй тритий 2Т ~ 900 шаг). Когда один ион фтора соединяется с ионом трития, образуется устойчивое соединение TF с энергией связи 8.072 эВ, которое, тем не менее, имеет отрицательную энергию связи (-318.946 эВ) с расплавом. Отрицательная энергия связи с расплавом, указывает на выделение TF в виде газа. Соединение трития, содержащее два иона фтора, образуют два возможных комплексных соединения с одинаковой энергией связи 5.998 эВ. Равная энергия связей в соединении $[\text{TF}_2]^-$ обуславливает переходы между различными соединениями трития в расплаве. При этом возможен переход от соединения $[\text{TF}_2]^-$ с различными длинами связей к соединению TF.

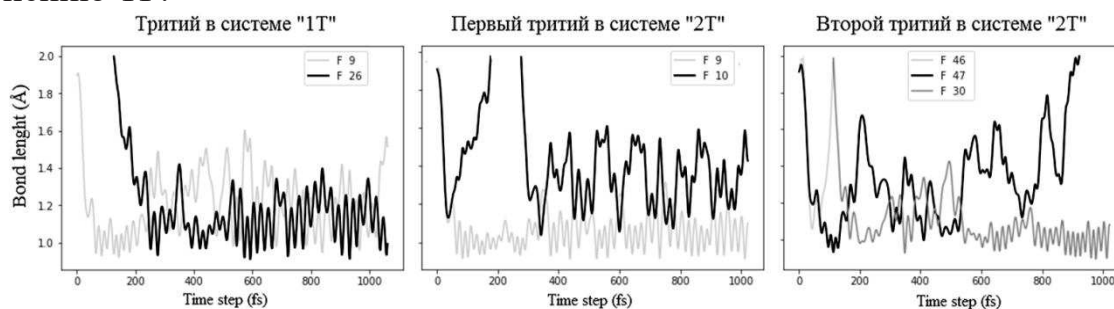


Рисунок 4 - Изменение длин связей Т-Ф в ходе эволюции системы при температуре 873 К; системы содержали от одного до двух ионов трития

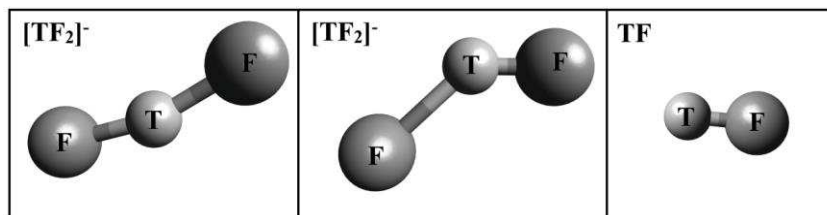


Рисунок 5 – Геометрическая структура полученных соединений трития в системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Soler, J.M. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation / Soler J.M., Artacho E., Gale J. D., Garcia A., Junquera J., Ordejón P., Sanchez-Portal D. // Journal of Physics: Condensed Matter – 2002. – 14, 2745.
2. Cantor, S. Viscosity and Density in Molten BeF₂–LiF Solutions / Cantor S., Ward W.T., Moynihan C.T. // The Journal of Chemical Physics – 1969. – 50, 2874.

UDK 538

Zhang Ch., Haurylovets K.Yu., Kaimovich O.V., Zhylynski V.V.
BSTU, Minsk

CARBON NANOTUBES' PERFORMANCE OF SUPERCAPACITOR

The carbon nanotubes (CNT) are widely used for electronics, hydrogen sorption, sensors and catalysts. But the supercapacitors must pursue high bulk energy density, and the electrode materials must be compacted. CNT get the characteristics of excellent conductivity and thermal conductivity, high chemical stability and large specific surface area, which is a very important research direction in the field of electrode materials for supercapacitors. It is expected to provide reference for the development of high-performance carbon supercapacitors.

However, CNT and graphene are easily agglomerated materials due to their large specific surface area, and the loss of easily accessible specific surface area leads to the decline of capacitance performance [1]. Furthermore, the practical use of CNT is constrained by an unavailability of controllable methods of CNT purification, activation and modification. The problem consists in an organization of technologically and technically possible methods of CNT activation and estimation of its efficiency [2].

The purpose of this work is a study of electrochemical, capacitor properties and morphological structure of CNT after their chemical treatment in concentrated nitric acid and hydrogen peroxide.