

УДК 543.429.2

**РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИРОВАННОГО ГРАФИТА,
ПОЛУЧЕННОГО ТЕРМИЧЕСКИМ НАПЫЛЕНИЕМ ЛИТИЯ****Л.Л. Лаптева^{1,2}, Ю.В. Федосеева^{1,2}, П.Н. Гевко¹, Д.А. Смирнов³, А.В. Гусельников¹,
Л.Г. Булушева^{1,2}, А.В. Окотруб^{1,2}**¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: lapteva.l.l@yandex.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology, Dresden, Germany

Статья поступила 13 декабря 2016 г.

С доработки — 17 февраля 2017 г.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) и спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS) проведено *in situ* исследование электронного строения литированного природного графита, полученного методом термического напыления лития на графит в вакууме. С помощью РФЭС и NEXAFS спектроскопии установлено, что термическое осаждение паров лития приводит к формированию поверхностного литированного слоя графита и к изменению его электронного строения. Из квантово-химического моделирования экспериментального РЭС SK_{α} -спектра литированного графита установлено, что атомы лития преимущественно локализуются на краях графитовых фрагментов. Методом атомно-силовой микроскопии выявлено, что размер чешуек природного графита варьируется от 50 до 200 нм.

DOI: 10.15372/JSC20170615

Ключевые слова: природный графит, литирование, термическое напыление, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, квантово-химическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы в настоящее время являются одним из самых перспективных типов химических накопителей энергии для переносных устройств и портативной техники. В качестве анода аккумуляторов используют графит, теоретическая емкость которого не превышает 372 мАч/г, в связи с чем ведется активный поиск и разработка новых углеродных материалов с более высокими электрохимическими характеристиками [1–4]. Важной задачей в этой области является определение особенностей электронных взаимодействий между углеродом и литием и строения литий-интеркалированных соединений. Однако такие соединения неустойчивы на воздухе, что осложняет их получение и исследование.

Методы рентгеновской и фотоэлектронной спектроскопии являются чувствительными к химическому окружению атомов и ранее были успешно использованы для изучения интеркалированного соединения графита состава LiC_6 , синтезированного при высоких температурах или давлениях [5–7]. Данные методы могут быть эффективны при исследовании процессов

внедрения ионов лития в углеродный материал электрода непосредственно в процессе работы электрохимического устройства [8].

В настоящей работе литирование природного графита проводили термическим напылением лития на поверхность образца в вакуумной камере рентгеновского спектрометра. Такой подход позволяет избежать окисления лития, которое происходит на воздухе, и создать модельные системы для изучения взаимодействия лития с углеродом. Электронное строение литированного графита исследовано методами РФЭС, РЭС и спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure — NEXAFS). Для интерпретации экспериментальных данных были использованы результаты квантово-химического моделирования в рамках теории функционала плотности (ТФП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образца графита использовали порошок природного чешуйчатого кристаллического графита (марка ГТ-1 по ГОСТ 17022), очищенного в смеси соляной и азотной кислоты до содержания примесей металла меньше 10^{-2} мас.%. РФЭС и NEXAFS спектры исходного и литированного графита были измерены на Российско-Германском канале Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY II, Берлин). Порошок графита втирали в шероховатую поверхность медной подложки. Напыление лития проводили в вакуумной камере при давлении $\sim 10^{-6}$ Па путем подачи постоянного электрического тока (7,5 А) на предварительно обезгаженный источник лития, который располагался на расстоянии 15 см от поверхности образца. Испарение лития происходило при 600 °С в течение 15 мин. При данных параметрах осаждения толщина слоя лития на кремниевом резонаторе оценивалась как 2,5 нм. Образец литированного графита перемещали в аналитическую камеру с давлением выше 10^{-7} Па, где измеряли РФЭС спектры с помощью полусферического анализатора Phoibos 150 и NEXAFS спектры СК-края путем регистрации полного квантового выхода электронов (Total Electron Yield — TEY) и оже-электронов (Auger Electron Yield — AEY). Угол падения рентгеновского излучения на образец составлял 60°. Интенсивность максимума NEXAFS спектров нормировали на единицу. Измерения РФЭС спектров проводили при возбуждении фотонов с энергией 830 и 400 эВ. Экспериментальное разрешение линий составляло $\sim 0,1$ эВ.

РЭС СК_α-спектры исходного и литированного графита были получены на лабораторном рентгеновском спектрометре "Стеарат". Графит наносили на медную подложку, которую закрепляли на медном держателе в вакуумной камере спектрометра. Давление в камере составляло $\sim 10^{-4}$ Па. Нагревательный элемент с нихромовой спиралью и кварцевым тиглем, внутри которого помещался металлический литий, был расположен в 5 см от поверхности образца. Температуру тигля измеряли хромель-алюмелевой термопарой и поддерживали равной 220 ± 10 °С в течение 30 мин. С целью более равномерного распределения лития на поверхности образца медную подложку с нанесенным графитом нагревали до 70 ± 10 °С. Измерения РЭС спектров проводили на образцах охлажденных до температуры жидкого азота. В качестве кристалла-анализатора использовали монокристалл бифталата аммония (NH₄AP). Для учета зависимости эффективности отражения кристалла от длины волны рентгеновского излучения применяли математическую процедуру, описанную в [9]. Разрешающая способность спектрометра соответствует $\sim 0,5$ эВ.

Исследование кристаллитов природного графита проводили с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ) SolverPro (НТ-МДТ) в полуконтактной моде.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Интерпретацию РЭС СК_α-спектров проводили с использованием теоретических спектров, построенных по результатам квантово-химических расчетов моделей литированного графена состава C₈₀H_xLi₈ ($x = 22, 14$), где атомы водорода присоединялись к атомам углерода на границе фрагмента. Расчеты методом ТФП проводили с использованием трехпараметрического гибридного функционала Бекке [10] и корреляционного функционала Ли, Янга, Пара [11] (метод

V3LYP) в рамках пакета квантово-химических программ Jaguar [12]. Атомные орбитали (АО) описывались базисным набором 6-31G. Геометрию моделей оптимизировали аналитическим методом до величины градиента $5 \cdot 10^{-4}$ ат. ед. для смещения положения атомов. В структуре, моделирующей соединение LiC_6 , атомы лития располагались на расстоянии $3,7 \text{ \AA}$ вдоль оси c с обеих сторон графена в соответствии с межплоскостным расстоянием в соединении LiC_6 [6]. Положение атомов лития фиксировалось над центрами гексагонов.

Энергии рентгеновских СК_α переходов вычисляли как разницу одноэлектронных энергий Кона—Шема между валентными молекулярными орбиталями (МО) и $1s$ -уровнями. Интенсивность перехода определяли суммированием квадратов коэффициентов, с которыми $2p$ -АО углерода вносят вклад в формирование МО. Рассчитанные интенсивности были уширены функциями Лоренца со значением ширины на полувысоте $0,5 \text{ эВ}$, суммировались для выбранных атомов и нормировались на их количество.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атомные концентрации элементов на поверхности литированного образца были определены из обзорного РФЭС спектра, измеренного при 830 эВ . Кроме углерода образец содержал $1 \text{ ат.}\%$ кислорода и $2 \text{ ат.}\%$ лития. $\text{C}1s$ -спектр исходного графита представлен одним пиком с энергией $284,5 \text{ эВ}$ и формой, хорошо описываемой сверткой распределений Гаусса и Лоренца с асимметричной функцией Дониака—Сунджика (рис. 1, *а*). Ширина пика на полувысоте согласуется с данными РФЭС для высокоупорядоченного кристалла графита [13]. Спектр литированного графита состоит из компоненты 1, сдвинутой в сторону больших энергий на $0,2 \text{ эВ}$ относительно спектра исходного графита, и компоненты 2, расположенной при $285,5 \text{ эВ}$ (см. рис. 1, *б*). Интенсивность высокоэнергетической компоненты заметно выше в спектре, измеренном при 400 эВ (см. рис. 1, *в*). Уменьшение энергии возбуждающих фотонов приводит к уменьшению кинетической энергии и, следовательно, глубины выхода эмитирующих фотоэлектронов. При энергии возбуждения 830 и 400 эВ глубина зондирования образца составляет $1,6$ и $0,8 \text{ нм}$ соответственно [14].

РФЭС исследование интеркалата первой ступени состава LiC_6 , в котором атомы лития равномерно распределены между монослоями графита, обнаружило сдвиг $\text{C}1s$ -линии в сторону больших энергий связи на $0,7$ — $0,8 \text{ эВ}$ относительно спектра графита [13, 15]. Теоретические расчеты показали, что проникновение атомов лития в графит через центры гексагонов энергетически затруднено и не может быть реализовано в условиях низких температур [16, 17]. Эксперименты продемонстрировали проникновение щелочных металлов через границы кристаллитов и дефекты графеновой сетки [18]. Таким образом, наличие высокоэнергетической компоненты 2 в $\text{C}1s$ -спектре литированного графита, интенсивность которой уменьшается с глубиной зондирования образца, указывает на локализацию лития на поверхности графита. В результате переноса электронной плотности с атомов лития поверхностные слои графита заряжаются отрицательно, и их $\text{C}1s$ -уровни формируют высокоэнергетическую компоненту 2. Компоненту 1 мы относим к более глубоко расположенным слоям графита, которые не связаны непосредственно с литием. Ее небольшой сдвиг может быть связан с поляризационными эффектами, возникающими на границе их контакта с литированными графеновыми слоями.

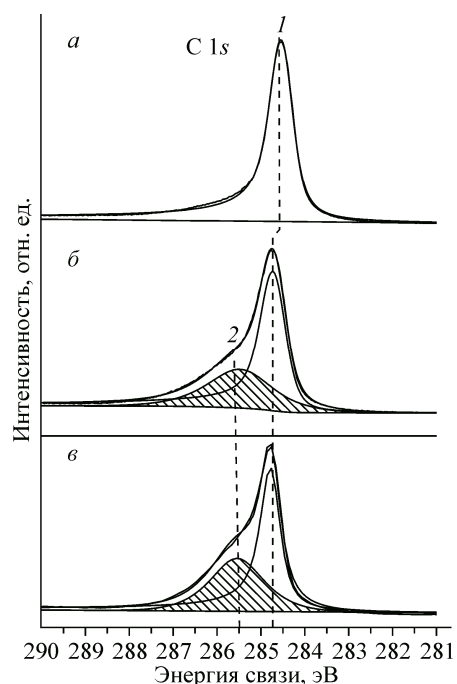


Рис. 1. РФЭС $\text{C}1s$ -спектры: природного графита, измеренного при энергии возбуждения 830 эВ (*а*), литированного графита, измеренные при энергии возбуждения 830 эВ (*б*) и 400 эВ (*в*)

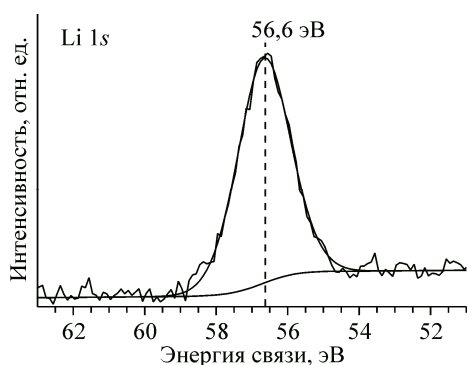


Рис. 2. РФЭС $Li1s$ -спектр литированного графита, который был измерен при энергии возбуждения 400 эВ

Форма $Li1s$ -спектра описывается одной компонентой с энергией 56,6 эВ (рис. 2), что меньше на 0,5 эВ для интеркалата LiC_6 [13]. Следовательно, измеренная энергия указывает на иную природу взаимодействия атомов лития с углеродом, чем в интеркалате LiC_6 . Следует отметить, что наличие металлического лития на поверхности образца не было выявлено, так как энергия $Li1s$ уровня для металлического лития равна 55,2 эВ [19].

NEXAFS СК-спектры графита до и после литирования, измеренные в режиме регистрации оже-электронов (мода АЕУ) и полного квантового выхода электронов (мода ТЕУ), сравниваются на рис. 3, а и б. Глубина выхода оже-электронов не превышает 1 нм (мода АЕУ) [20], в то время как метод ТЕУ регистрирует электронные процессы в объеме образца на глубине 20 нм. Спектр исходного графита представлен π^* -резонансом и σ^* -экситоном при 285,3 и 291,6 эВ соответственно, характерными для кристаллической решетки графита [21]. Сравнение спектров графита, измеренных в двух модах, не выявило существенных различий в электронном состоянии поверхности и объема исходного образца. После напыления лития возникают изменения только в спектре АЕУ (см. рис. 3, а), а именно, увеличение интенсивности спектральной особенности D , расположенной при энергии 286—288 эВ. В эту особенность вносят вклад атомы углерода, образующие ковалентную связь с другими элементами, например, с кислородом или азотом [22]. Так как после литирования графита концентрация кислорода в образце не изменилась и не обнаружено наличия других элементов, можно предположить, что увеличение интенсивности D связано с образованием химических связей между литием и углеродом. В спектре ТЕУ литированного графита особенность D имеет существенно меньшую интенсив-

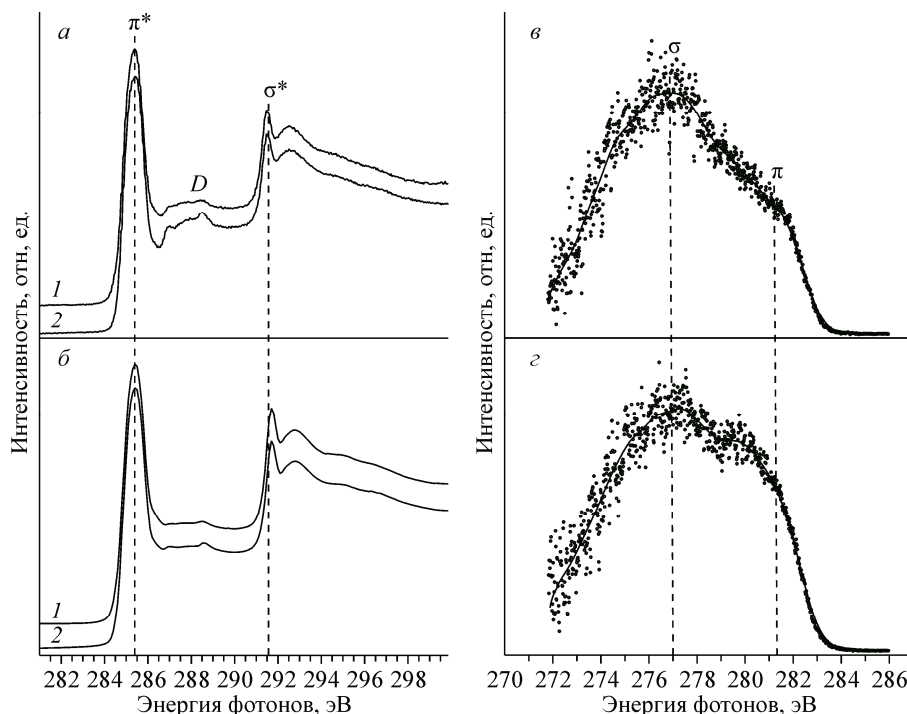


Рис. 3. NEXAFS СК-спектры природного графита до (1) и после литирования (2), измеренные в режиме регистрации оже-электронов (а) и полного квантового выхода электронов (б). РЭС СК $_{\alpha}$ -спектры исходного (в) и литированного природного графита (г)

ность (см. рис. 3, б), что подтверждает преимущественное осаждение лития на поверхности графита. NEXAFS исследование интеркалата графита LiC_6 выявило понижение относительной интенсивности π^* -резонанса в спектре СК-края по сравнению со спектром исходного графита и не обнаружило особенность D [23]. Отличия этих результатов от наших данных указывают на различие структур интеркалата LiC_6 и графита после термического напыления лития.

РЭС СК_α -спектр природного графита имеет две характерные особенности при 277,0 и 281,2 эВ, которые соответствуют электронным переходам с валентных орбиталей σ - и π -типа соответственно на предварительно созданные вакансии на $1s$ -уровнях (см. рис. 3, в) [24]. Спектр литированного графита показал увеличение относительной интенсивности π -полосы при 280 эВ (см. рис. 3, з). В отличие от наших результатов, РЭС СК_α -спектр LiC_6 показал узкий высокоинтенсивный пик при 284—285 эВ, который ранее не наблюдался в спектре исходного графита [25, 26]. Это указывает на неожиданное различие электронных состояний графита в интеркалате LiC_6 и после осаждения паров лития.

Для интерпретации РЭС СК_α -спектров использовали расчеты методом ТФП трех моделей (рис. 4). Графеновый слой моделировали фрагментом $\text{C}_{80}\text{H}_{22}$ с водородом на краях фрагмента (модель 1). Для исследования электронного состояния углерода в LiC_6 использовали структуру состава $\text{C}_{80}\text{H}_{22}\text{Li}_8$, в которой 8 атомов лития располагались над центрами гексагонов с двух сторон графитового фрагмента (модель 2), для исследования ковалентного взаимодействия C—Li использовали структуру $\text{C}_{80}\text{H}_{14}\text{Li}_8$, в которой атомы лития связаны с краевыми атомами углерода (модель 3). Длина связи C—Li составила 1,9 Å по результатам оптимизации модели 3. Теоретические СК_α -спектры были построены для центральных атомов моделей (показаны шарами на рис. 4).

Теоретический СК_α -спектр графита имеет форму (см. рис. 4, а, кривая 1), близкую к экспериментальному спектру (см. рис. 3, в). В спектре модели 2 появился узкий коротковолновый пик (см. рис. 4, кривая 2) в соответствии с экспериментальными данными для интеркалата LiC_6 [25, 26]. Спектр, построенный для центральных атомов углерода модели 3 и краевых атомов

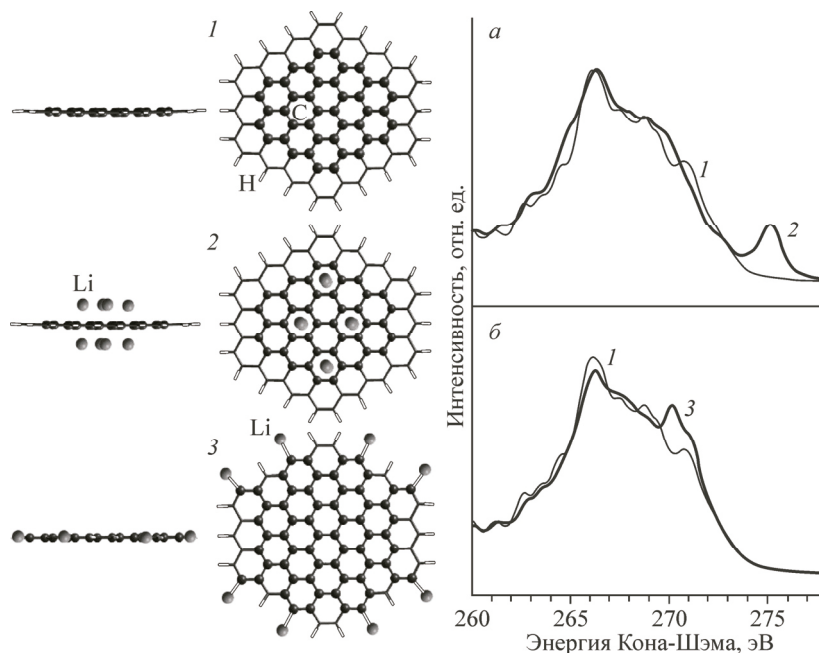


Рис. 4. Фронтальное и боковое изображения моделей графита $\text{C}_{80}\text{H}_{22}$ (1) и литированного графита $\text{C}_{80}\text{H}_{22}\text{Li}_8$ (2) и $\text{C}_{80}\text{H}_{14}\text{Li}_8$ (3). Сопоставление теоретических РЭС СК_α -спектров, построенных для центральных атомов углерода (представлены шарами) для модели $\text{C}_{80}\text{H}_{22}$ (1) и литированных фрагментов $\text{C}_{80}\text{H}_{22}\text{Li}_8$ (2) и $\text{C}_{80}\text{H}_{14}\text{Li}_8$ (3)

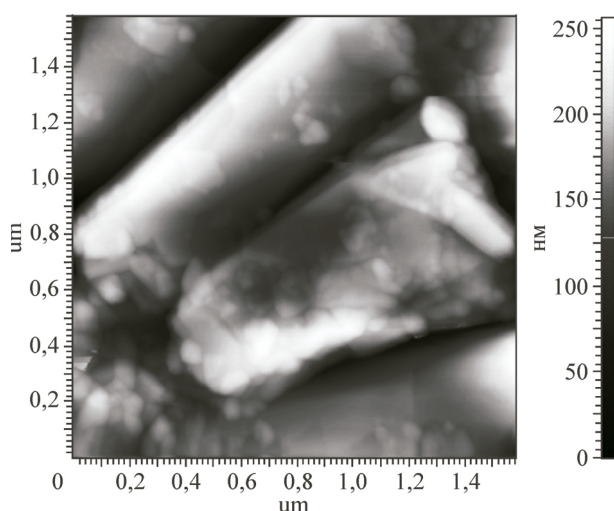


Рис. 5. АСМ-изображение природного чешуйчатого графита

углерода, связанных с литием, представлен на рис. 4, б, кривая 3, в сравнении с теоретическим спектром графита, кривая 1. В спектре литированного графена наблюдается увеличение относительной интенсивности высокоэнергетической спектральной особенности, что согласуется с изменениями формы SK_{α} -спектра графита после термического напыления лития (см. рис. 3, в и г). Интенсивность этой особенности в теоретическом спектре растет при увеличении количества связей C—Li. Заряды на атомах лития, рассчитанные

из анализа натуральных валентных орбиталей, равны $+0,8 \pm 0,9$ e и значения не зависят от концентрации и локализации атомов лития относительно атомов углерода и друг друга. Отрицательный заряд делокализован на углеродных атомах фрагмента в модели 2 и локализован на краевом атоме углерода, связанном с литием в модели 3. Из сопоставления экспериментальных и теоретических РЭС спектров можно сделать вывод, что при термическом напылении атомы лития локализуются преимущественно на краях графеновых фрагментов.

Подтверждение того, что атомы лития могут находиться в плоскости графена и образовывать связь с атомами углерода при наличии "висячих" связей, было продемонстрировано в работе [27] на основе ТФП-расчетов с периодическими граничными условиями. Кроме того, моделирование процесса диффузии показало, что диффузия атомов лития более вероятна по направлению к краям графеновой плоскости, так как коэффициент диффузии вблизи края графеновых фрагментов на два порядка выше, чем в его центральной части уже при комнатной температуре [28]. В других теоретических работах было показано, что осаждение металлического лития энергетически более выгодно, чем его адсорбция на бездефектный графен [29], и наличие дефектов в графене значительно способствует адсорбции атомов лития [30]. С целью установления характерного размера графитовых чешуек в образце методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) были получены изображения рельефа поверхности образца исследуемого природного графита (рис. 5). Анализ АСМ-изображения показал, что размер чешуек варьируется от 50 до 200 нм и среднее значение составляет 100 нм. Малый размер чешуек в образце природного графита, используемого для термического напыления лития, подтверждает наличие краевых атомов углерода (~1 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литированный природный графит был получен *in situ* методом высоковакуумного термического напыления лития. Исследование методами РФЭС, NEXAFS и РЭС показало, что атомы лития локализуются на поверхности образца и не проникают в его объем. Концентрация лития на поверхности графита, оцененная из данных РФЭС, не превышает 2 ат.%. Из сравнения экспериментального РЭС SK_{α} -спектра литированного графита и теоретических спектров модельных структур установлено, что основной вклад в увеличение интенсивности высокоэнергетической области спектра связан с тем, что атомы лития образуют связь с двухкоординированными атомами углерода, расположенными на краях графитовых чешуек. Анализ АСМ-изображений показал, что средний размер чешуек природного графита составляет 100 нм.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. М.А. Каныгина (ИНХ СО РАН) за измерение спектров на BESSY-II и Берлинский центр материалов и энергии им. Гельмгольца за возможность проведения РФЭС и измерений NEXAFS в рамках Российско-Германской лаборатории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R.P., Capiglia C. // *J. Power Sources*. – 2014. – **257**. – P. 421.
2. Di Leo R.A., Castiglia A., Ganter M.J., Rogers R.E., Cress C.D., Raffaele R.P., Landi B.J. // *ACS Nano*. – 2010. – **4**. – P. 6121.
3. Candelaria S.L., Shao Y., Zhou W., Li X., Xiao J., Zhang J.-G., Wang Y., Liu J., Li J., Cao G. // *Nano Energy*. – 2012. – **1**. – P. 195.
4. Yang J., Zhou X.-Y., Li J., Zou Y.-L., Tang J.-J. // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – **135**. – P. 445.
5. Hérolde A. // *Bull. Soc. Chim. France*. – 1955. – P. 999.
6. Guérard D., Hérolde A. // *Carbon*. – 1975. – **13**. – P. 337.
7. Osaka T., Datta M. *Energy storage systems for electronics*. – Amsterdam, Gordon and Breach Sci. Pub., 2000.
8. Momose H., Honbo H., Takeuchi S., Nishimura K., Horiba T., Muranaka Y., Kozono Y., Miyadera H. // *J. Power Sources*. – 1997. – **68**. – P. 208.
9. Okotrub A.V., Bulusheva L.G. // *Fuller. Sci. Technol.* – 1998. – **6**. – P. 405.
10. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**. – P. 5648.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B*. – 1988. – **37**. – P. 785.
12. *Jaguar 3.5*, Schrodinger, Inc. – Portland, OR, 1998.
13. Wertheim G.K., Van Attekum P.T., Basu S. // *Solid State Commun.* – 1980. – **33**. – P. 1127.
14. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. // *Surf. Interface Anal.* – 2005. – **37**. – P. 1.
15. Lee C.M., Yang S.H., Mun B.J., Ross P.N. // *Surf. Sci.* – 2001. – **477**. – P. 126.
16. Thinius S., Islam M., Heitjans P., Bredow T. // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – **118**. – P. 2273.
17. Yao F., Günes F., Ta H.Q., Lee S.M., Chae S.J., Sheem K.Y., Cojocar C.S., Xie S.S., Lee Y.H. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – **134**. – P. 8646.
18. Рутъков Е.В., Галль Н.Р. // *Физика твердого тела*. – 2009. – **51**, № 8. – С. 1639.
19. Yata S., Kinoshita H., Komori M., Ando N., Kashiwamura T., Harada T., Tanaka K., Yamabe T. // *Synth. Met.* – 1994. – **62**. – P. 153.
20. Stöhr J. *NEXAFS Spectroscopy*. – Berlin, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
21. Brandes J., Cody G., Rumble D., Haberstroh P., Wirick S., Gelinas Y. // *Carbon*. – 2008. – **46**. – P. 1424.
22. Ramm M., Ata M., Brzezinka K.-W., Gross T., Unger W. // *Thin Solid Films*. – 1999. – **354**. – P. 106.
23. Hightower A., Ahn C.C., Fultz B., Rez P. // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – **77**. – P. 238.
24. Carlisle J.A., Shirley E.L., Hudson E.A., Terminello L.J., Callcott T.A., Jia J.J., Ederer D.L., Perera R.C., Himpel F.J. // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – **74**. – P. 1234.
25. Mansour A., Schnatterly S. // *Physica Scripta*. – 1987. – **35**. – P. 595.
26. Gu G., Schnatterly S.E. // *Phys. Rev. B Condens. Matter*. – 1995. – **52**. – P. 5298.
27. Okamoto Y. // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – **120**. – P. 14009.
28. Uthaisar C., Barone V. // *Nano Letters*. – 2010. – **10**. – P. 2838.
29. Liu M., Kutana A., Liu Y., Yakobson B.I. // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – **5**. – P. 1225.
30. Zhou L.-J., Hou Z.F., Wu L.-M. // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – **116**. – P. 21780.