

УДК 539.211:543.42

## ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИММОБИЛИЗАЦИЕЙ НАНОЧАСТИЦ Au, Ni И Au + Ni ИЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ В ТРИЭТИЛАМИНЕ НА SiO<sub>2</sub>

© 2007 г. А. В. Наумкин\*, А. Ю. Васильков\*, И. О. Волков\*,  
В. В. Смирнов\*\*, С. А. Nikolaev\*\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 18.04.2006 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены моно- и биметаллические наночастицы Au, Ni и Au + Ni, иммобилизованные на SiO<sub>2</sub> из коллоидных растворов в триэтиламине. Коллоидные растворы получены с использованием метода металлопарофазного синтеза. Определены основные параметры фотоэлектронных спектров оставшихся уровней и валентной зоны систем Au/SiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> и Au-Ni/SiO<sub>2</sub>. Обнаружено, что золото находится в состоянии Au(0), а поверхность частиц никеля окислена до Ni(II). Форма линии Au4f образцов Au/SiO<sub>2</sub> и Au-Ni/SiO<sub>2</sub> различается слабо. Для Au-Ni/SiO<sub>2</sub> зарегистрировано увеличение разности энергий связи Ni2p<sub>3/2</sub> – Au4f<sub>7/2</sub>, по сравнению с монометаллическими образцами на 0.3 эВ и сужение линии Ni2p<sub>3/2</sub>. Наблюдаемые в биметаллической системе эффекты могут быть вызваны взаимодействием Ni и Au между собой либо свидетельствовать о выравнивании потенциального рельефа поверхности SiO<sub>2</sub> частицами Au.

### ВВЕДЕНИЕ

Химическое состояние металлов в биметаллических нанокомпозитах, иммобилизованных на поверхности оксидных носителей, представляет значительный интерес вследствие высокой активности и селективности этих материалов в различных катализитических процессах [1]. В последние годы все большее внимание привлекают катализаторы на основе наночастиц Au [2]. Недавно показано, в частности, что иммобилизованные на SiO<sub>2</sub> наноразмерные частицы золота проявляют высокую активность в процессе присоединения четыреххлористого углерода по кратным связям и в аллильной изомеризации олефинов; для смешанных катализаторов, содержащих наряду с золотом никель, зафиксированы эффекты синергизма [3, 4].

В отличие от иммобилизованных на носителях чистых металлов Au и Ni, которые широко исследуются различными физико-химическими методами [1, 2, 5–9], исследованию строения и химической природы поверхности совместно нанесенных Au и Ni уделяется сравнительно мало внимания [10].

В данной работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучено состояние поверхности Au- и Ni-содержащих систем, полученных иммобилизацией металла из коллоидных растворов в триэтиламине (ТЭА), приготовленных методом металлопарофазного синтеза (МПФС). Анализ химического состояния элементов в системе Au-Ni/SiO<sub>2</sub> проведен на основе сравнения спек-

тров основных линий для чистых Au и Ni и композитов Au/SiO<sub>2</sub> и Ni/SiO<sub>2</sub>. Интерпретация полученных данных проведена с учетом известных спектров соединений Au и Ni [11–20].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первой стадией получения моно- и биметаллических нанокомпозитов являлась совместная конденсация металла(ов) с ТЭА по методике, описанной в [21]. Перед синтезом Et<sub>3</sub>N (Aldrich) перегоняли над Na и дегазировали под вакуумом путем чередования циклов замораживания–размораживания. Один или два металла одновременно испаряли резистивным методом при остаточном давлении не более 10<sup>-2</sup> Па с W-прутка. В типовом опыте пары металла и Et<sub>3</sub>N конденсировали на охлаждаемых жидким азотом стенках реактора объемом 5 л при мольном соотношении металл:лиганд 1:500 – 1:800. Затем соконденсат разогревали до плавления и полученным органозолем металла пропитывали SiO<sub>2</sub>, который находился в вакуумированном сосуде Шленка. Избыток органозоля удаляли, оставшийся носитель сушили в вакууме ≈1 Па при 100°C. Все операции проводили в атмосфере очищенного Ar. Использовавшийся для получения образцов силикагель (Aldrich) с S<sub>уд</sub> = 500 м<sup>2</sup>/г активировали в вакууме ≈1 Па при 300°C в течение 6 ч.

Образцы сравнения (массивные Au и Ni) готовили в виде металлических пластинок, очистку

Энергии связи ( $E_{\text{св}}$ ), ПШПВ ( $\delta$ ) фотоэлектронных спектров образцов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni/SiO}_2$ ,  $\text{Au/SiO}_2$  и  $\text{Au-Ni/SiO}_2$

Образец	$\text{SiO}_2$	$\text{Ni/SiO}_2$	$\text{Au/SiO}_2$	$\text{Au-Ni/SiO}_2$
Состав образца	$\text{SiO}_2\text{C}_{0.37}$	$\text{SiO}_{2.3}\text{Ni}_{0.1}\text{C}_{1.3}$	$\text{SiO}_{1.9}\text{Au}_{0.01}\text{C}_{0.5}$	$\text{SiO}_2\text{Au}_{0.11}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{0.8}\text{C}_2$
$E_{\text{св}}(\delta)$ , эВ $\text{Si}2p$	103.9 (2.7)	103.9 (2.7)	103.9 (2.4)	103.9 (2.7)
$E_{\text{св}}(\delta)$ , эВ $\text{O}1s$	533.1 (2.5)	533.1 (2.6) 531.5 (2.7)	533.1 (2.3)	533.1 (2.6) 531.5 (3.0)
$E_{\text{св}}(\delta)$ , эВ $\text{Ni}2p_{3/2}$		855.9 (3.8)		855.9 (3.4)
$E_{\text{св}}(\delta)$ , эВ $\text{Au}4f_{7/2}$			84.0 (2.2)	84.3 (2.0)
$\Delta$ , эВ $\text{Ni}2p_{3/2}-\text{Au}4f_{7/2}$		771.9		771.6
$\Delta$ , эВ $\text{Ni}2p_{3/2}-\text{O}1s$		324.2		324.3

Примечание.  $\Delta$  – разность энергий связи соответствующих уровней.

поверхности которых проводили в сверхвысоком вакууме ( $\sim 10^{-7}$  Па) бомбардировкой ионами  $\text{Ar}^+$  (парциальное давление  $5 \times 10^{-5}$  Па) с энергией 2 кэВ при угле падения  $45^\circ$ .

Рентгеновские фотоэлектронные спектры снимали на спектрометре XSAM-800 фирмы Kratos (Великобритания). В качестве источника возбуждения применяли магниевый анод с энергией характеристического излучения 1253.6 эВ. Мощность, выделяемая на аноде во время регистрации спектров, не превышала 90 Вт (15 кВ, 6 мА), давление в рабочей камере спектрометра –  $10^{-8}$  Па. Каждую линию спектра аппроксимировали гауссовым профилем или их суммой, а фон вторичных электронов и фотоэлектронов, испытавших потери энергии – прямой линией ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Au/SiO}_2$ ,  $\text{Ni/SiO}_2$  и  $\text{Au-Ni/SiO}_2$ ) и по методу Ширли (массивные Au и Ni).

Для компенсации зарядки поверхности образцов и определения абсолютного положения пиков использовали значение энергии связи уровня  $\text{Si}2p$  подложки, равное 103.9 эВ. Оно было выбрано на основе калибровки спектрометра по пикам  $\text{Au}4f_{7/2}$  и  $\text{Ni}2p_{3/2}$ , энергии которых соответствовали 84.0 и 852.7 эВ. Энергия, отвечающая пику  $\text{C}1s$  после адсорбции углеводородов из остаточных газов на чистые поверхности Au и Ni, была близка к 285.0 эВ. Выбор для калибровки линии  $\text{Si}2p$  вместо часто используемой линии  $\text{C}1s$  обусловлен рядом причин, среди которых наиболее важные – большие величины полной ширины на половине высоты (ПШПВ), указывающие на присутствие нескольких химических состояний углерода, (в то время, как для компенсации зарядки следует выбирать только углерод со связями C–C или C–H), и неоднородное распределение углерода по по-

верхности, приводящее к уширению линии. Нельзя a'priori исключить и химическое взаимодействие углерода с дисперсным металлом. Напротив, атомы кремния подложки более инертны и представляют однородный сплошной массив. Компенсация зарядки по линиям  $\text{Si}2p$  и  $\text{C}1s$  и возникающие при этом расхождения проанализированы в [22] на примере системы Pt–Sn/ $\text{SiO}_2$ .

Количественный анализ проводили на основе коэффициентов элементной чувствительности по ранее описанной методике [23].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обзорных спектрах образцов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Au/SiO}_2$ ,  $\text{Ni/SiO}_2$  и  $\text{Au-Ni/SiO}_2$  не выявлено наличие линий каких-либо примесей, исключая линию  $\text{C}1s$ , практически всегда присутствующую в фотоэлектронных спектрах и часто используемую для компенсации зарядки поверхности образцов.

Спектральные характеристики исследованных образцов и результаты количественного анализа приведены в таблице. На первом этапе исследовали влияние нанесения Au на характеристики фотоэлектронных спектров  $\text{Si}2p$  и  $\text{O}1s$ . Согласно условиям калибровки, энергия связи уровня  $\text{Si}2p$  (см. экспериментальную часть), а соответственно, и уровня  $\text{O}1s$  фиксирована, поэтому ключевыми параметрами для оценки этого влияния выбраны ПШПВ линий  $\text{Si}2p$  анализируемых образцов. Для всех образцов величина ПШПВ линий  $\text{Si}2p$  одинакова за исключением  $\text{Au/SiO}_2$ , для которого она на 0.3 эВ меньше. Из этого следует, что нанесение Au в большей степени, чем Ni, способствует выравниванию поверхностного потенциала и уменьшению дифференциальной зарядки подложки. Это

проявляется также и в уменьшении ПШПВ линии O<sub>1s</sub> носителя на 0.2 эВ. Таким образом, при нанесении только Au распределение частиц металла по поверхности в сравнении с другими случаями более однородное.

После нанесения Ni уменьшение ПШПВ линий Si<sub>2p</sub> и O<sub>1s</sub> носителя не наблюдалось, несмотря на значительно большее количество металла на поверхности. Этот факт, вероятно, обусловлен окислением Ni адсорбированным на SiO<sub>2</sub> кислородом, на что указывают форма и положение основного пика Ni<sub>2p</sub><sub>3/2</sub>, существенно отличающиеся от характеристик спектра чистого металла, как от приведенных в [11–13], так и от полученных в данной работе (энергия связи Ni<sub>2p</sub><sub>3/2</sub> составляет 852.7 эВ). При окислении резко падает проводимость частиц Ni, которые в результате не могут компенсировать дифференциальную зарядку носителя. В [14] отмечается, что частицы Ni в Ni/SiO<sub>2</sub> характеризуются нерегулярной морфологией с тенденцией “смачивания” подложки, обусловленного уменьшением энергии границы раздела NiO<sub>x</sub>/носитель, что способствует заполнению поверхности оксидами Ni. Это свойство связывается с взаимодействием между фазой Ni и носителем, посредством которого подложка может влиять на структуру частиц Ni.

Несмотря на то, что концентрация Au в образце Au-Ni/SiO<sub>2</sub> почти на порядок величины больше, чем в образце Au/SiO<sub>2</sub>, ширина линии Si<sub>2p</sub> такая же, как и у исходного носителя. Это может означать, что либо частицы Au не вступают в прямой контакт с подложкой, либо они потеряли проводящие свойства. Можно предположить, что оксиды никеля препятствуют прямому контакту золота с поверхностью SiO<sub>2</sub> и образованию металлического слоя, выравнивающего поверхностный потенциал. Изменение энергии связи пика Au<sub>4f</sub><sub>7/2</sub> на 0.3 эВ для образца Au-Ni/SiO<sub>2</sub> относительно Au/SiO<sub>2</sub> при сохранившейся ширине линии также свидетельствует об изменении характера взаимодействия частиц Au с подложкой.

Энергия уровня O<sub>1s</sub> в оксидах Ni [11, 15–20] и в SiO<sub>2</sub> различается (рис. 1). В области низких энергий связи наблюдается дополнительное состояние, соответствующее кислороду, связанному как с Ni, так и с C (рис. 2). Анализ разностных спектров O<sub>1s</sub>(Ni/SiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>) и O<sub>1s</sub>(Au-Ni/SiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>) показал, что они различаются несильно и могут быть отнесены к одному состоянию с шириной линии, близкой к характерной для состояния O<sub>1s</sub>(SiO<sub>2</sub>). Исходя из этого, спектры O<sub>1s</sub> представлены в виде суммы двух состояний, одно из которых соответствует O<sub>1s</sub>(SiO<sub>2</sub>), а второе – O<sub>1s</sub>(NiO<sub>x</sub> + CH<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) (рис. 2). Ввиду близости энергий связи O<sub>1s</sub>(NiO) и O<sub>1s</sub>(CH<sub>y</sub>O<sub>z</sub>), что следует из разностных спектров, их корректное разделение становится практически невозможным.

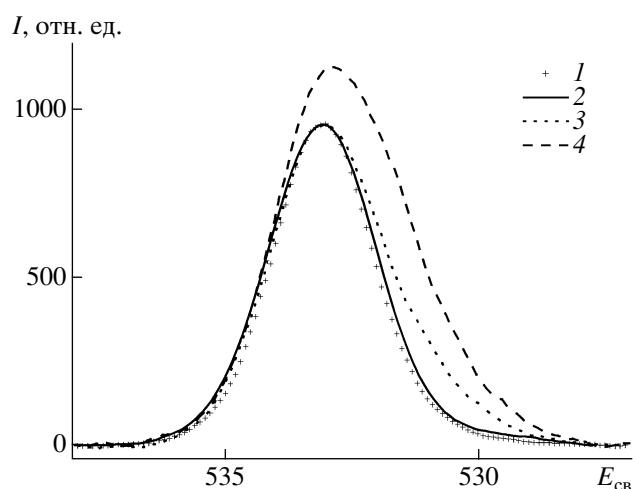


Рис. 1. Фотоэлектронные спектры уровня O<sub>1s</sub> с нормировкой по левому краю: Au/SiO<sub>2</sub> (1), SiO<sub>2</sub> (2), Ni/SiO<sub>2</sub> (3) и Au-Ni/SiO<sub>2</sub> (4).

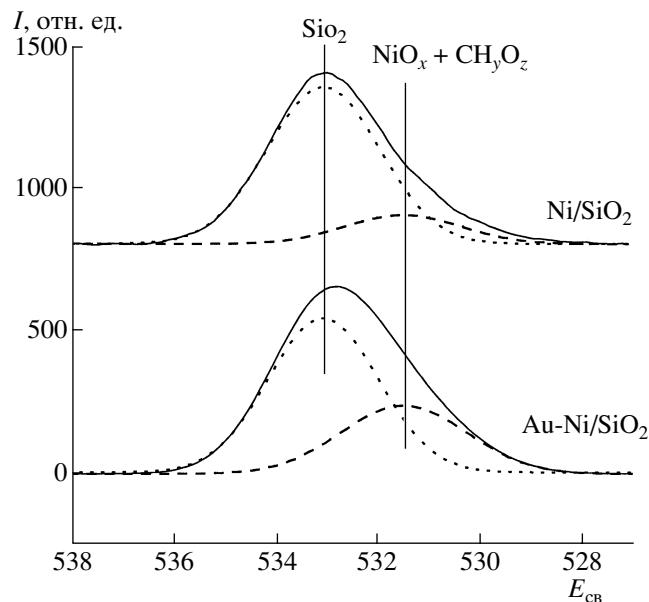


Рис. 2. Разложение линии O<sub>1s</sub> образцов на состояния, соответствующие SiO<sub>2</sub> и NiO<sub>x</sub> + CH<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (спектры нормированы по состоянию SiO<sub>2</sub>).

При разложении линии O<sub>1s</sub> (рис. 2) мы сохранили неизменными интервал между пиками Si<sub>2p</sub> и O<sub>1s</sub>, измеренными для SiO<sub>2</sub>, и отношение площадей под этими пиками (O<sub>1s</sub> : Si<sub>2p</sub>). Исходя из результатов количественного анализа и состояний в спектрах C<sub>1s</sub>, соответствующих связям C–O и O–C–O, пик с энергией связи 531.5 эВ был приписан состоянию окисленного никеля (NiO<sub>x</sub>). Сравнительный анализ полученных нами и литературных [11, 15–20] данных по разностям энергий связи Ni<sub>2p</sub><sub>3/2</sub> – O<sub>1s</sub> и Ni<sub>2p</sub><sub>3/2</sub> – Ni<sub>sat</sub> (Ni<sub>sat</sub> – сателлитный пик в спектрах Ni<sub>2p</sub><sub>3/2</sub>) (рис. 3) в совокупности с результатами количественного анализа показал,

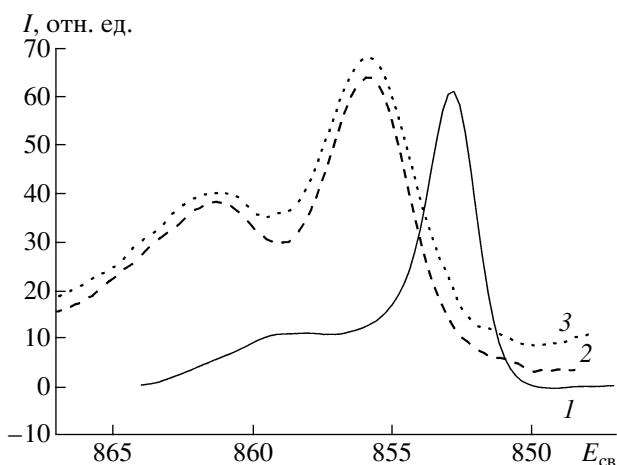


Рис. 3. Фотоэлектронные спектры уровня  $\text{Ni}2p_{3/2}$  Ni (1),  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  (2) и  $\text{Au-Ni}/\text{SiO}_2$  (3).

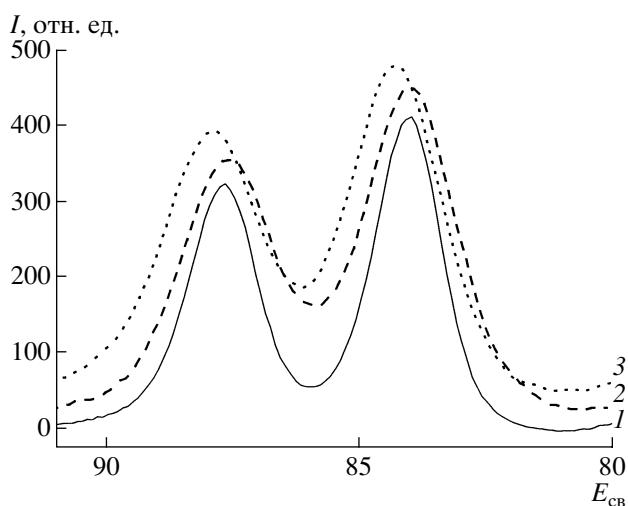


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры уровня  $\text{Au}4f$  Au (1),  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  (2) и  $\text{Au-Ni}/\text{SiO}_2$  (3).

что наиболее вероятным состоянием никеля на поверхности является  $\text{NiO}$ .

Сопоставление энергетического положения пика  $\text{Ni}2p_{3/2}$  образцов  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Au-Ni}/\text{SiO}_2$  показало, что полученные значения энергии связи на 1.8 эВ больше, чем в случае  $\text{NiO}$  [15]. Наиболее вероятной причиной этого, по нашему мнению, является дифференциальная зарядка частиц окисленного Ni относительно подложки, обусловленная различием их коэффициентов эмиссии вторичных электронов и переносом заряда от подложки к частицам  $\text{NiO}$ . Зарядка поверхности под действием рентгеновского излучения и связанные с ней проявления в фотоэлектронных спектрах подробно рассмотрены в [24, 25]. Особенности взаимодействия частиц Ni с различными носителями отражены в следующей последовательности энергий связи уровня  $\text{Ni}2p_{3/2}$ :  $854.5 \pm 0.1$  эВ для  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ ,  $856.3 \pm 0.1$  эВ для  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ , и  $856.7 \pm 0.1$  эВ для

$\text{Ni}/\text{MgO}$  [26]. Сравнение ПШПВ линий  $\text{Ni}2p_{3/2}$  образцов металлического и окисленного Ni с нанесенными на  $\text{SiO}_2$  частицами Ni свидетельствует о том, что их электронная структура аналогична объемному материалу, т.е. на поверхности находятся крупные частицы или конгломераты частиц. Из идентичности формы спектров  $\text{Ni}2p_{3/2}$  образцов  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  и  $\text{Au-Ni}/\text{SiO}_2$  (рис. 3) можно сделать вывод, что состояние атомов Ni в образцах одинаково.

Уменьшение ПШПВ линии  $\text{Ni}2p_{3/2}$  для образца  $\text{Au-Ni}/\text{SiO}_2$  в сравнении с образцом  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  указывает на значительный вклад Au в компенсацию подзарядки частиц окисленного Ni. При этом, частичный сток заряда с частиц  $\text{NiO}$  приводит к появлению дополнительного заряда на частицах Au и смещению линии  $\text{Au}4f_{7/2}$  в сторону больших энергий связи, но практически не влияет на ее ПШПВ (таблица) и форму (рис. 4).

Заметное смещение линии  $\text{Au}4f_{7/2}$  в образце  $\text{Au-Ni}/\text{SiO}_2$  при сохранении ее формы, как и в случае  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ , свидетельствует о том, что Au в обоих образцах находится в одинаковом химическом состоянии, но окружение частиц Au различно. Это указывает на изменение условий взаимодействия частиц Au с носителем, причинами которого могут быть появление промежуточного диэлектрического слоя, отделяющего частицы Au от носителя, границы раздела фаз Au-Ni, а также образование твердого раствора или интерметаллида. Промежуточный слой может состоять из углеводородов, образующихся из использованного в МПФС  $\text{Et}_3\text{N}$ , или оксидов Ni. На образцах, содержащих Au и Ni, концентрация углерода увеличивается по сравнению с концентрацией на носителе в несколько раз, что может свидетельствовать об активности частиц Au и Ni по отношению к углеродсодержащим соединениям. Аналогичный эффект был зарегистрирован для  $\text{Pt-Ni}/\text{SiO}_2$  [27] и  $\text{Au-Pd}/\text{SiO}_2$  [28], где было обнаружено одновременно образование сплава и оболочки из углеродсодержащих материалов. В нашем случае наличие интерметаллида может быть поставлено под сомнение, поскольку оно приводило бы к изменению формы спектров  $\text{Au}4f$  и  $\text{Ni}2p$  в сравнении с монометаллическими образцами и появлению дополнительного состояния в спектре валентной зоны  $\text{Au-Ni}/\text{SiO}_2$ . Кинетическая энергия валентных электронов больше, чем оставших  $\text{Ni}2p$  примерно в 3 раза, соответственно их информационная глубина больше в  $\approx 1.8$  раза. Это позволяет определить присутствие металлического Ni на больших глубинах. Анализ спектра валентной зоны биметаллической системы показал, что он может быть адекватно описан суммой трех компонентов:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  и  $\text{NiO}_x/\text{SiO}_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определены основные параметры фотоэлектронных спектров оставных уровней и ва-

лентной зоны систем Au/SiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> и Au-Ni/SiO<sub>2</sub>, полученных методом МПФС. Показано, что в вышеперечисленных системах Au находится в состоянии Au(0), а Ni окислен до состояния Ni(II). Установлено, что для системы Au-Ni/SiO<sub>2</sub> наблюдается увеличение на 0.3 эВ разности энергий связи Ni2p<sub>3/2</sub> – Au4f<sub>7/2</sub> и сужение линии Ni2p<sub>3/2</sub> по сравнению с монометаллическими образцами. Введение Ni в Au/SiO<sub>2</sub> не приводит к изменению формы линии Au4f<sub>7/2</sub>, но вызывает ее смещение в сторону больших энергий связи.

Анализ фотоэлектронных спектров образцов Au/SiO<sub>2</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub> и Au-Ni/SiO<sub>2</sub>, показывает, что Ni в системе Au-Ni/SiO<sub>2</sub> оказывает влияние на взаимодействие Au с SiO<sub>2</sub> посредством некоторого промежуточного элемента в виде оксида или стимулируя создание промежуточного слоя из углеводородных фрагментов. Полученные данные могут служить основой для установления связи между составом и морфологией поверхности и каталитической активностью систем, содержащих иммобилизованные нанокластеры золота.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-33065).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. Металлические системы в катализе // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167–181.
2. Meyer R., Lemire C., Shaikhutdinov S.K., Freund H.-J. Surface Chemistry of Catalysis by Gold // Gold Bull. (London, U.K.). 2004. V. 37. № 1–2. P. 72–124.
3. Николаев С.А., Васильков А.Ю., Смирнов В.В., Тюрина Л.А. Каталитическая активность золотосодержащих нанокластеров в реакциях присоединения четыреххлористого углерода по кратным связям // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 915–920.
4. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др. Адсорбция и каталитические превращения углеводородов на наноразмерных частицах золота, иммобилизованных на оксиде алюминия // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 10. С. 2215–2218.
5. Uematsu T., Fan L., Maruyama T. et al. New Application of Spray Reaction Technique to the Preparation of Supported Gold Catalysts for Environmental Catalysis // J. Mol. Catal. A: Chemi. 2002. V. 182–183. P. 209–214.
6. Horvath D., Toth L., Guczi L. Gold Nanoparticles: Effect of Treatment on Structure and Catalytic Activity of Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Prepared by Coprecipitation // Catal. Lett. 2000. V. 67. P. 117–128.
7. Tang S., Lin J., Tan K.L. Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO<sub>2</sub> // Catal. Lett. 1998. V. 51. P. 169–175.
8. Deki S., Hnin Yu Yu Ko, Fujita T. et al. Synthesis and Microstructure of Metal Oxide thin fFlms Containing Metal Nanoparticles by Liquid Phase Deposition (LPD) Method // Eur. Phys. J. D. 2001. V. 16. P. 325–328.
9. Li C., Yu C., Shen S. Isotopic Studies on the Mechanism of Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> to Syngas Over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // Catal. Lett. V. 75. № 3–4. P. 183–189.
10. Rousset J.L., Cadete Santos Aires F.J., Sekhar B.R. et al. Comparative X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Au, Ni, and AuNi Clusters Produced by Laser Vaporization of Bulk Metals // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 5430–5435.
11. Wagner C. D., Naumkin A. V., Kraut-Vass A. et al. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.1 (Web Version). 2001.
12. Miller A.C., Simmons G.W. Nickel by XPS // Surf. Sci. Spectra. 1993. V. 1. P. 312–317.
13. Mansour A.N. Nickel Monocromated AlK<sub>α</sub> XPS Spectra from the Physical Electronics Model 5400 Spectrometer // Surf. Sci. Spectra. 1993. V. 3. P. 221–229.
14. Arenas-Alattore J., Avalos-Borja M., Diaz G. Microstructural Characterization of Bimetallic Ni-Pt Catalysts Supported on SiO<sub>2</sub> // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 189. P. 7–17.
15. Mansour A.N., Melendres C.A. Characterization of NiO by XPS // Surf. Sci. Spectra. 1996. V. 3. P. 231–237.
16. Mansour A.N., Melendres C.A. Characterization of Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O by XPS // Surf. Sci. Spectra. 1996. V. 3. P. 263–269.
17. Mansour A.N., Melendres C.A. Characterization of Slightly Hydrated Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS // Surf. Sci. Spectra. 1996. V. 3. P. 247–253.
18. Mansour A.N., Melendres C.A. Characterization of α-Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS // Surf. Sci. Spectra. 1996. V. 3. P. 255–261.
19. Mansour A.N. Characterization of β-Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS // Surf. Sci. Spectra. 1996. V. 3. P. 239–245.
20. Mansour A.N., Melendres C.A. Characterization of Electrochemically prepared γ-NiOOH by XPS // Surf. Sci. Spectra. 1996. V. 3. P. 271–276.
21. Vasil'kov A.Yu., Olenin A.Yu., Titova E.F., Sergeev V.A. Peculiarities of Cobalt Nanometer Scale Particle Nucleation on an Aumina Surface // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 169. P. 356–360.
22. Li Y.-X., Zhang Y.-F., Klabunde K.J. Spectroscopic Characterization of Pt-Sn Bimetallic Catalysts Prepared by Solvated Metal Atom Dispersion (SMAD) // Langmuir. 1988. V. 4. № 2. P. 385–391.
23. Наумкин А.В., Волков И.О., Тур Д.Р., Перцин А.И. Анализ поверхности полифосфазена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Высокомолекулярные соединения Б. 2002. Т. 44. С. 877–881.
24. Cazaux J. Mechanisms of Charging in Electron Spectroscopy // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1999. V. 105. P. 155–185.
25. Cazaux J. About the Charge Compensation of Insulating Samples in XPS // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2000. V. 113. P. 15–33.
26. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catalytic reforming of Methane with Carbon Dioxide over Nickel Catalysts. I. Catalyst Characterization and Activity // Appl. Catal., A. 1996. V. 142. P. 73–96.
27. Matsumura Y., Kagawa K., Usami Y. Synergetic Effect of Nickel and Platinum Supported on Silica in Catalytic Methanol Decomposition // Chem. Commun. 1997. P. 657–658.
28. Tan B. J., Sherwood P.M.A., Klabunde K.J. XPS Studies of Gold Films Prepared from Nonaqueous Gold Colloids // Langmuir. 1990. V. 6. № 1. P. 106–113.