

УДК 546.26.162+547.458

Ю.М. НИКОЛЕНКО, Л.А. ЗЕМСКОВА

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия сорбционных материалов на основе активированного углеродного волокна

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены композиты, полученные путем соосаждения хитозана и металлосодержащих частиц (Ni, Cu) на активированное углеродное волокно, используемое в качестве катода, а также осаждения неорганической компоненты на предварительно модифицированный хитозаном углеродный волокнистый электрод. Уточнены формы присутствия никеля на поверхности сорбентов в зависимости от способа синтеза композитов. Установлено, что наряду с осаждением наноразмерных частиц Cu_2O происходит образование комплексов Cu(II) с хитозаном.

Ключевые слова: РФЭС, органо-минеральные композиты, хитозан, активированные углеродные волокна.

X-ray photoelectron spectroscopy of sorption materials on the basis of activated carbon fiber.
Yu.M. NIKOLENKO, L.A. ZEMSKOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The composite materials synthesized by the coprecipitation of chitosan and metal-containing particles (Ni, Cu) on an activated carbon fiber used as a cathode and the precipitation of inorganic component on an activated carbon fiber electrode preliminarily modified by chitosan were studied by XPS method. The forms of nickel presence on the sorbent surface were improved in accordance with the method of composite synthesis. It was established that in addition to Cu_2O nanoparticles precipitation, the formation of Cu(II) complexes with chitosan took place.

Key words: XPS, organic-mineral composites, chitosan, activated carbon fibers.

Гибридные органо-минеральные композиты находят применение в таких областях, как оптика, электроника, катализ, используются для создания ионообменников, сенсоров и т.п. [4]. Привлекательной стороной этих многофункциональных материалов является возможность комбинирования свойств органической и неорганической составляющих. Свойства гибридных материалов сильно зависят от морфологии, формы, размеров и фазового состава неорганических частиц в составе композита. Контроль этих параметров позволяет синтезировать материалы с уникальными или заданными свойствами. Так, возможность ограничить рост оксида приводит к получению ансамбля наночастиц с большой долей атомов, расположенных на пограничных поверхностях – потенциальных центрах каталитических, сорбционных, электрохимических реакций [5]. Один из способов получения органо-минеральных композитов – формирование наноразмерных частиц (НРЧ) в присутствии специальным образом приготовленной полимерной матрицы или поликонденсацией соответствующих прекурсоров [6]. Для создания таких материалов используются методы химического соосаждения, гидротермальный, золь-гель метод, электрохимическое осаждение и др. Электрохимическое осаждение имеет некоторые преимущества по сравнению с другими методами как при осаждении оксидов, так и при получении

*НИКОЛЕНКО Юрий Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ЗЕМСКОВА Лариса Алексеевна – доктор химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

органоминеральных пленок на поверхностях сложной формы. Природный биополимер хитозан (поли- β (1 \rightarrow 4)-N-ацетил-D-глюкозамин) – продукт частичного дезацетилирования хитина – рассматривается как перспективный материал для синтеза органоминеральных композитов. Важным свойством хитозана является то, что он обладает pH-зависимой растворимостью. Хитозан обычно флокулирует при $\text{pH} \approx 6$. При использовании методов электрохимического осаждения это свойство хитозана позволяет формировать органоминеральные композиты в одну стадию с одновременным осаждением НРЧ оксида в полимерной пленке хитозана [17]. Катионный полиэлектролит хитозан в этом процессе действует как связующее [13] и ограничивает рост НРЧ [16].

Цель настоящей работы – применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), эффективного при изучении поверхности и приповерхностных слоев материалов, для оценки результатов использования различных электрохимических методик получения органоминеральных композитов на основе активированного углеродного волокна (АУВ).

Исходный для синтеза композитов актилен (марки Б) представлял собой волокно в виде жгута; его удельная поверхность, определенная по адсорбции азота методом БЭТ, объем и средний радиус пор равны $700 \text{ м}^2/\text{г}$, $0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ и $0,4 \text{ нм}$, соответственно (ЛенНИИ «Химволокно»). При модификации волокнистых материалов использовали высокомолекулярный хитозан производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124-99.

Органоминеральные композиты были получены методом электролитического осаждения одновременно полиэлектролита хитозана и неорганической компоненты с использованием АУВ в качестве катода. Другой вариант получения композитов состоял в осаждении неорганической компоненты на АУВ, предварительно модифицированное хитозаном. Модификацию поверхности АУВ нерастворимой формой хитозана проводили по методике, описанной в [3], при $E = -900 \text{ мВ}$. Хитозан-углеродный материал далее обозначен как ХУМ(-900).

Одновременное осаждение оксидов металлов и хитозана на исходное АУВ осуществляли в потенциостатическом режиме в термостатированной ячейке из растворов хлорида металла и хитозана в присутствии фонового электролита NaCl. Образцы никельсодержащих композитов 224 и 219 получены при потенциалах на электроде (E_p) относительно электрода сравнения Ag/AgCl, равных -700 и -900 мВ , соответственно. Одновременное осаждение оксида меди и хитозана проводили при потенциалах -500 мВ (образец 269), -700 мВ (образец 258) и -940 мВ (образец 264). Осаждение оксидов металлов на ХУМ(-900) осуществляли при $E_p = -700 \text{ мВ}$ из растворов хлоридов никеля и меди в NaCl (образцы 227 и 263, соответственно).

Для сравнения методом РФЭС изучены материалы, полученные в результате сорбции меди исходным АУВ (образец 267), хитозаном (образец 265) и ХУМ(-900) (образец 266). Этим методом был исследован также композитный материал гидроксид (оксид) никеля/АУВ, сформированный путем осаждения гидроксида на поверхность АУВ в результате гидролиза мочевины в присутствии анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) в качестве темплата (образец 206).

Предварительно композиты оксид металла/хитозан/АУВ были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (дифрактометр ADVANCE D-8, Германия), атомно-силовой микроскопии (SOLVER производства ОАО «NT-MDT», г. Зеленоград, Россия), сканирующей электронной микроскопии (EVO-50 XVP, Германия).

АСМ-изображения поверхности исходных АУВ и ХУМ(-900) приведены на рис. 1. Видно, что в случае ХУМ(-900) поверхность АУВ покрыта пленкой хитозана. На рис. 2 показаны СЭМ-изображения некоторых образцов никель- и медьсодержащих органоминеральных композитов. В никельсодержащих композитах наблюдается как осаждение минеральной компоненты в слоистой форме (образец 219), так и формирование однородной пленки с частицами размером около 5 нм (образец 227). При осаждении меди на

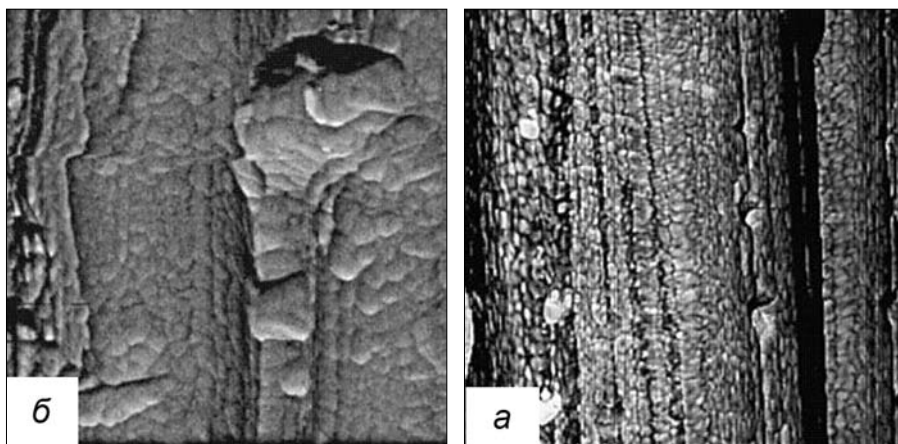


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности: а – исходное АУВ, б – ХУМ(-900). Площадь сканирования $2,5 \times 2,5$ мкм

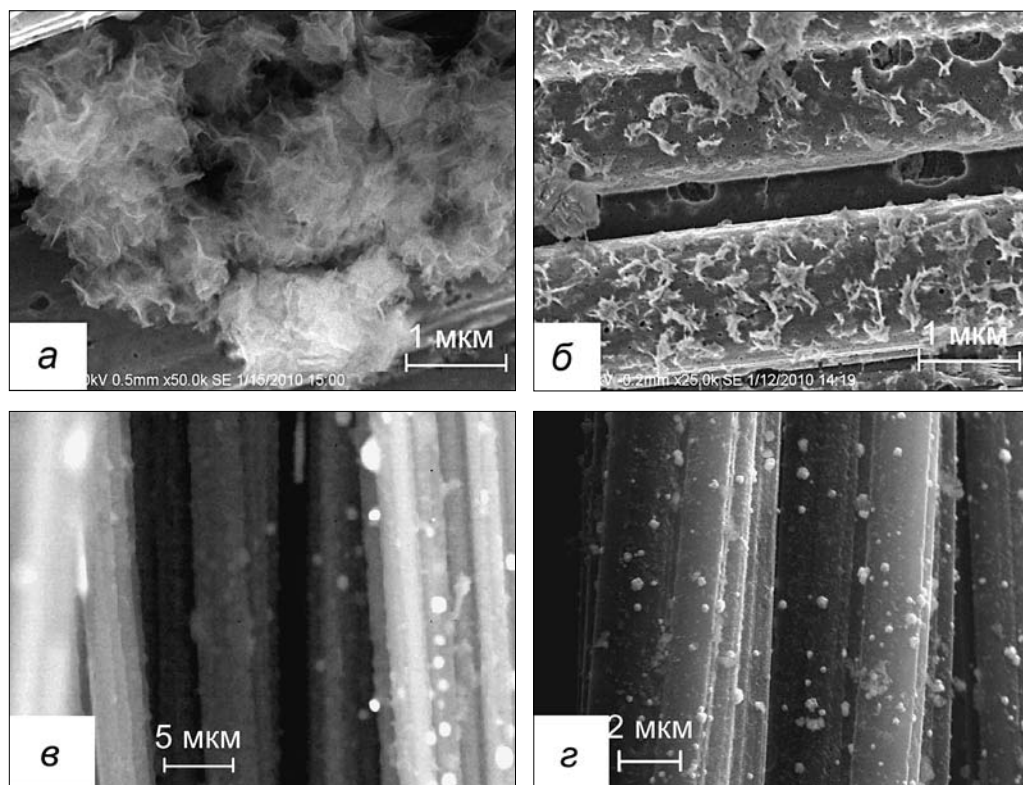


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов: а – 219, б – 227, в – 264, г – 263

поверхности модифицированного электрода из ХУМ(-900) частицы оксида в большей степени склонны к агрегации, чем при одновременном осаждении оксида и хитозана. По данным СЭМ, размер частиц в образце 263 составляет около 150 нм (рис. 2в, г)

На дифрактограммах никельсодержащих композитов отсутствуют рефлексы, соответствующие кристаллическим формам гидроксида (оксида) никеля. Вместе с тем в образце 219, полученном при совместном осаждении оксида никеля и хитозана, присутствует и металлический никель. Как показывают результаты РФА, в образцах, полученных при совместном осаждении меди и хитозана, присутствует металлическая медь. При этом

рефлексы, соответствующие оксиду меди(I) и металлической меди, очень малы и получены при длительном накоплении сигнала. Анализ дифрактограммы образца 263 указывает, что на поверхности композита формируется осадок Cu_2O с кубической ячейкой [Картотека PDF 2 77-0199(С)].

Химические состояния металлов в описанных выше композитах уточнялись с помощью метода РФЭС. Рентгеновские фотоэлектронные спектры исходного АУВ, хитозана и синтезированных образцов получены с использованием немонахроматизированного AlK_α -излучения. Измерения спектров проводились при напряжении на аноде 10 кВ и токе эмиссии 20 мА. Вакуум в энергоанализаторе спектрометра поддерживался на уровне 6×10^{-8} Торр. Линии $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ и $\text{N}1s$ записывались с шагом развертки 0,1 эВ и энергии пропускания анализатора (E_a) 20 эВ. Спектры $\text{Cu}2p$ и $\text{Ni}2p$ измерялись с шагом 0,2 эВ при $E_a = 50$ и 100 эВ, соответственно. Дополнительно линия $\text{Ni}2p_{3/2}$ записывалась с шагом развертки 0,1 эВ и $E_a = 20$ эВ. Спектры хитозана калибровались по линии $1s$ -электронов углерода поверхностных загрязнений (285,0 эВ). Энергия связи ($E_{\text{св}}$) $\text{C}1s$ исходного проводящего АУВ отсчитывалась от уровня Ферми материала спектрометра. $E_{\text{св}}$ остовных электронов полученных образцов приводились к $E_{\text{св}}$ $\text{C}1s$ исходного АУВ (284,8 эВ). При расчете концентраций элементов учитывались сечения фотоионизации остовных электронов [12], асимметрия волновых функций и угол между направлениями падающего рентгеновского излучения и выхода эмитированных фотоэлектронов. Концентрации химических элементов в образцах оценивались в процентах относительно общего количества углерода. При учете соответствующих поправок погрешность составляет не более 20% [2]. РФЭС-спектры исходного АУВ и хитозана представлены на рис. 3. Для разделения экспериментальных спектров на компоненты использовалась программа XPSPEAK 4.1.

На рис. 4 показаны примеры спектров $\text{C}1s$ и $\text{Ni}2p$ никельсодержащих композитов, в табл. 1 приведены некоторые характеристики, полученные из спектров изученных образцов. Анализ спектров металла показывает, что при всех использованных методиках электроосаждения никель на поверхности композитов находится в двухвалентном состоянии. Для соединений никеля показано [14], что сателлитная структура, отстоящая от основной линии на $\Delta E_{\text{сат}}$, увеличивается по интенсивности и уменьшается по $E_{\text{св}}$ с ростом ковалентности связи металл-лиганд. При описании основных компонент спектра $\text{Ni}2p$ нами были «испытаны» различные формы линий и методы вычитания фона. В композитах 219, 224 и 227 положения компонент сателлитной структуры $\Delta E_{\text{сат}}$ в спектрах $\text{Ni}2p$, отношение интегральных интенсивностей возбуждений и основной линии не демонстрируют существенных для анализа различий при переходе от образца к образцу.

В сглаженных спектрах $\text{Ni}2p$ -электронов композитных материалов, сформированных при одновременном осаждении никеля и хитозана (образцы 219 и 224), интенсивность и положение максимума огибающей сателлитной структуры относительно $2p_{3/2}$ -компоненты спин-орбитального дублета $\Delta E_{\text{сат}}$ свидетельствуют о том, что металл на поверхности образцов присутствует в форме гидроксида [8]. $E_{\text{св}}$ $\text{Ni}2p_{3/2}$ и $\Delta E_{\text{сат}}$ в этих композитах близки в пределах воспроизводимости результатов измерений, что указывает на одинаковый характер связи $\text{Ni}-\text{O}$. Незначительные

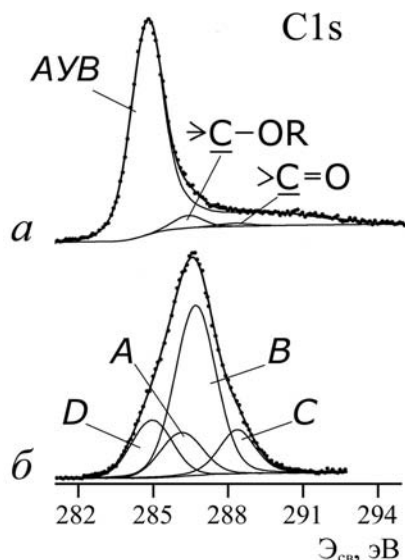


Рис. 3. РФЭС-спектры: а – исходное АУВ, б – хитозан. А – $>\text{CH}-\text{NH}_2$, $>\text{CH}-\text{NH}_3^+$, В – $>\text{CH}-\text{OH}$, $>\text{CH}-\text{O}-$, С – $-\text{O}-\text{HRC}-\text{O}-$, D – поверхностные насыщенные углеводороды. R – углеводородный радикал

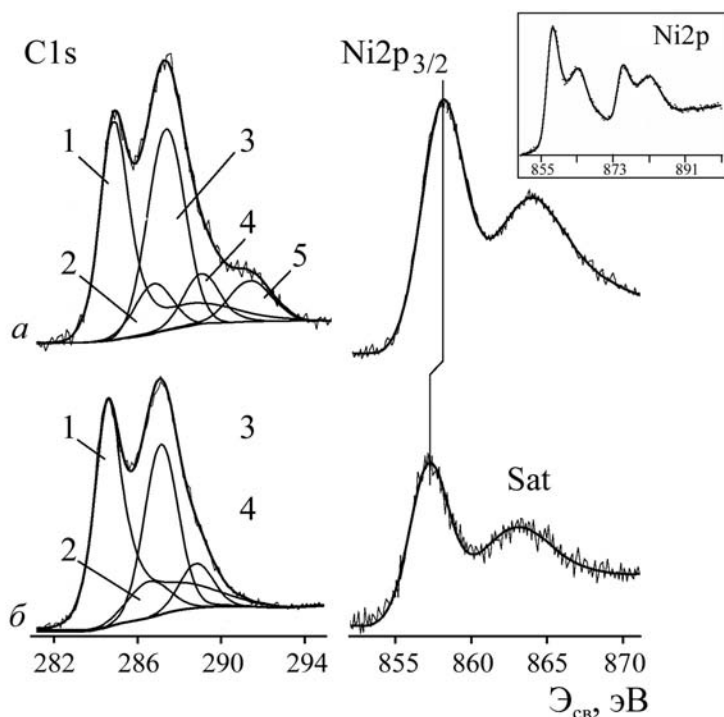


Рис. 4. РФЭ-спектры C1s и Ni2p_{3/2} образцов: а – 227, б – 219.

1 – АУВ (суммарная линия sp²- и sp³-гибризованного углерода АУВ и π→π* возбуждений); 2 – >CH–OH, >CH–O– (хитозан, АУВ); 3 – >CH–NH₂, >CH–NH₃⁺ (хитозан); 4 – >C=O, –O–HRC–O– (хитозан, АУВ); 5 – CO₃²⁻. На вставке – РФЭ-спектр 2р-электронов никеля

Таблица 1

Энергия связи C1s, Ni2p_{3/2} (эВ), положение максимума сателлитной структуры относительно Ni2p_{3/2} (ΔE_{сат}) в РФЭ-спектрах и содержание никеля на поверхности композитов

Характеристика спектров	Образец				Отнесение линий*
	206	219	224	227	
E _{св} C1s	284,8	284,8	284,8	284,8	Углерод АУВ =CH–NH ₂ , =CH–NH ₃ ⁺ (хитозан) =CH–OR (хитозан, АУВ) –O–CHR–O–, =C=O (хитозан, АУВ) CO ₃ ²⁻
	Нет	286,8	286,9	286,7	
	286,3	287,4	287,6	287,4	
	Нет	289,1	289,2	289,1	
	–”–	Нет	Нет	291,4	
E _{св} Ni2p _{3/2}	857,1	857,2	857,3	858,0	Ni(II)
ΔE _{сат}	5,6	5,8	5,9	5,8	
C _{Ni} ^{**}	1,0	1,4	1,0	14	–

*R – углеводородный радикал или H.

**C_{Ni} – содержание никеля относительно углерода, %.

различия в E_{св} и ΔE_{сат}, видимо, обусловлены сложным фазовым составом образующегося гидроксида (α- и β-модификации в сочетании с их окси-гидроксидами и возможной примесью NiO) [11]. Для образца 206, полученного химическим осаждением никеля, можно сделать те же выводы.

В случае осаждения Ni на предварительно модифицированное хитозаном АУВ (образец 227) линии спектра Ni2р уширены и смещены в сторону больших E_{св}. При этом в спектрах C1s-электронов кроме сигналов от углерода волокна и хитозана наблюдается линия «сильно окисленного» углерода с E_{св} = 291,4 ± 0,1 эВ (рис. 4). На основании этих фактов

можно предположить, что в составе полученного композита Ni(II) присутствует в форме основного карбоната никеля (основной углекислый Ni(II)).

Для композитов оксид меди/хитозан/АУВ помимо формирования неорганических НРЧ возможно осаждение на поверхности электрода Cu(II) в виде комплексов с хитозаном, поскольку известно, что Cu(II) сорбируется хитозаном, осуществляя сшивку молекул хитозана [9].

Энергия связи $C1s$ и $Cu2p_{3/2}$ медьсодержащих соединений приведена в табл. 2. В спектрах композитов, синтезированных с участием хитозана (образцы 258, 264, 266) или в его присутствии на поверхности АУВ (образец 263) наряду с сигналом $1s$ -электронов углерода АУВ наблюдаются линии, относящиеся к углероду в составе хитозана (рис. 5а). Часть аминогрупп хитозана протонирована, о чем свидетельствует малоинтенсивная компонента в спектрах $N1s$, сдвинутая в сторону больших энергий связи на $\sim 1,7$ эВ относительно основной линии. Присутствие в образцах небольшого количества протонированных аминогрупп, вероятно, обусловлено тем, что осаждение нерастворимой формы хитозана проходит из кислой среды и образующийся гель захватывает некоторое количество кислоты из раствора.

Таблица 2

Энергия связи (эВ), отнесение компонент в РФЭ-спектрах $C1s$ и $Cu2p_{3/2}$ и содержание меди на поверхности образцов

Характеристика спектров	Образец							Отнесение компонент*
	269	258	264	263	265	266	267	
$E_{cb} C1s$	284,8	284,8	284,8	284,8	Нет	284,8	284,8	Углерод АУВ
	286,8	286,7	286,6	286,5	286,1	286,2	Нет	$>CH-NH_2$, $>CH-NH_3^+$ (хитозан)
	287,4	287,3	287,2	287,1	286,7	286,8	286,4	$>CH-OR$ (АУВ, хитозан)
	289,1	289,0	288,9	288,8	288,4	288,5	288,3	$-O-CHR-O-$, $>C=O$ (хитозан, АУВ)
$E_{cb} Cu2p_{3/2}$	933,6	933,6	933,4	933,6	Нет	934,0	Нет	Cu(I), Cu(0)
	935,7	935,1	934,8	935,8	935,6	935,5	933,8	Cu(II)
C_{Cu}^{**}	0,4	0,2	0,6	2,0	1,0	0,6	0,2	-

* R – углеводородный радикал или H.

** C_{Cu} – содержание меди относительно углерода, %.

Спектры меди представлены спин-орбитальным $2p$ дублетом (рис. 5б, вставка). Подтвердить данные РФА о наличии или отсутствии металлической фазы по спектру $Cu2p$ не представляется возможным, так как $E_{cb} Cu2p_{3/2}$ для Cu(0) и Cu(I) совпадают. При этом сателлитная структура со стороны больших E_{cb} относительно линии $Cu2p_{3/2}$ (рис. 5б), обусловленная конечным состоянием $2p_{3/2} 3d^9$ с «дыркой» на $2p$ уровне, показывает, что на поверхности образцов часть меди находится в степени окисления (+2).

С помощью компьютерной обработки спектры $Cu2p_{3/2}$ были разделены на компоненты. При моделировании спектра отношение интегральных интенсивностей сателлитной структуры и основной линии Cu(II) полагалось равным 0,55 [10]. Низкоэнергетичный максимум $Cu2p_{3/2}$ (рис. 5б) можно отнести к сигналу Cu(I) в составе Cu_2O . Значение Оже-параметра (α') спектра меди, вычисленное как сумма кинетической энергии Оже-электронов меди (в максимуме полосы $L_3M_{45}M_{45}$) и E_{cb} этой линии, для образца 263 равно $1849,9 \pm 0,2$ эВ и в пределах точности измерения близко к табличным данным для α' одновалентной меди [15]. E_{cb} $2p$ -электронов Cu(I) при этом выше тех, что обычно приводится во многих работах. Данный факт можно объяснить, предположив, что частицы Cu_2O , находясь на поверхности композитов, не имеют прямого электрического контакта с АУВ, что ведет к эффекту «внутренней» зарядки [7] частиц оксида металла и, соответственно, к увеличению E_{cb} $2p$ -электронов Cu(I). E_{cb} компоненты спектра $Cu2p_{3/2}$, отнесенной к двухвалентной меди (рис. 5б), согласуется с данными для комплексов меди

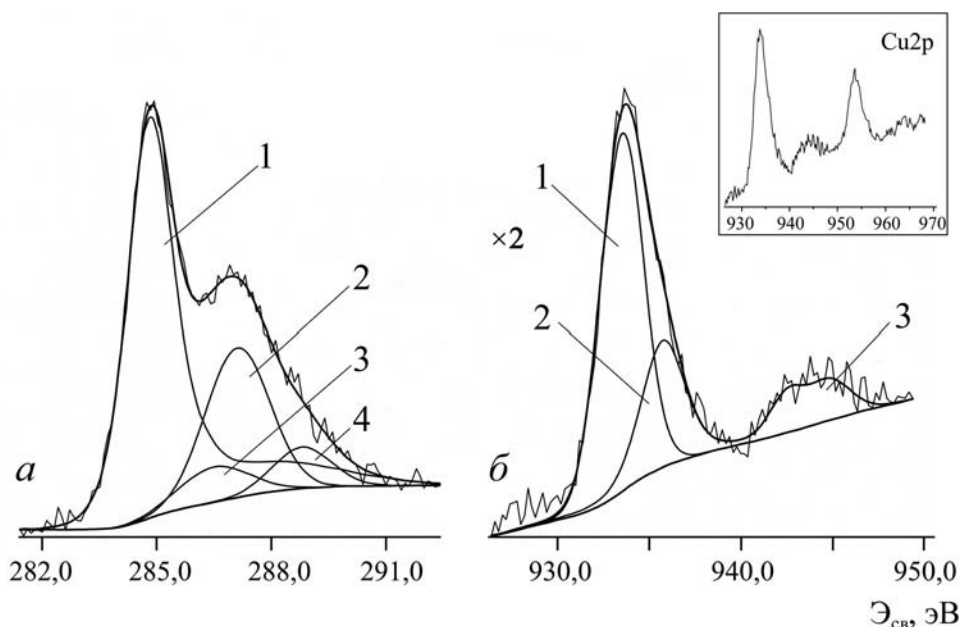


Рис. 5. РФЭ-спектры образца 263.

а – C1s. 1 – АУВ (суммарная линия sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода АУВ и $\pi \rightarrow \pi^*$ возбуждений); 2 – $>CH-OH$, $>CH-O-$ (хитозан, АУВ); 3 – $>CH-NH_2$, $>CH-NH_3^+$ (хитозан); 4 – $>C=O$, $-O-NHC-O-$ (хитозан, АУВ). б – $Cu2p_{3/2}$. 1 – Cu(I); 2 – Cu(II); 3 – сателлиты. На вставке – РФЭ-спектр 2р-электронов меди

с $H_2msalpn-1,3$ [1], тетраоктиламмония с бромидом и поливинилпирролидоном [10], что свидетельствует о возможности образования комплексов Cu(II) с нерастворимой формой хитозана как при соосаждении с ним на поверхность АУВ (образцы 258, 264, 266), так и при электроосаждении на поверхность модифицированного электрода из ХУМ(-900) (образец 263).

На рис. 6в, г представлены спектры 2р-электронов меди, сорбированной, соответственно, хитозаном и ХУМ(-900). Сателлитная структура свидетельствует о том, что медь присутствует в образцах в степени окисления (+2). При этом значения $E_{св}$ $Cu2p_{3/2}$ в этих образцах близки к наблюдаемым в композитах, полученных электроосаждением меди в присутствии хитозана (табл. 2). Приведенные факты также указывают на то, что во всех изученных композитах часть меди входит в состав комплексов с хитозаном. Следует отметить, что координационная сфера Cu^{2+} при взаимодействии с хитозаном, являющимся макромолекулой сложной конфигурации, может быть сформирована атомами кислорода или азота в разных сочетаниях: 4O, 3O1N, 2O2N и т.д., а также при различной координации лигандов (тетрагональной или квадратной). Вероятно, в зависимости от условий синтеза возможна реализация тех или иных типов комплексов или их комбинация. Наблюдаемый разброс значений $E_{св}$ $Cu2p_{3/2}$ и разнообразие «формы» огибающей сигнала сателлитов могут быть следствием реализации разного типа комплексов. На рис. 6б представлен спектр $Cu2p_{3/2}$ образца 265 после измельчения крупных кусков. Трансформация формы сигнала сателлитов и уширение линии $Cu2p_{3/2}$ свидетельствуют об изменении «набора» реализуемых вариантов координации центрального иона. Указанные изменения могут быть обусловлены тем, что спектр получен как с остатков «реальной» поверхности исходного образца, так и с его глубинных областей. Вполне вероятно, что наблюдаемый эффект связан с механохимическим воздействием на материал. Так, при более тщательном растирании образца 265 сигнал $Cu2p$ приобретает форму спектра меди образца 267, который представлен на рис. 6а. Образец 267 получен химическим осаждением меди без участия хитозана.

Более низкая $E_{св}$ $Cu2p_{3/2}$ -электронов меди в образце 267 (табл. 2) позволяет предположить, что в формировании координационной сферы Cu^{2+} участвуют кислородсодержащие группы АУВ, являющегося проводящим материалом, что определяет другие условия экранирования остовных «дырок», возникающих в процессе фотоионизации.

Условия электрохимического синтеза и состав фонового электролита допускают возможность присутствия на поверхности композитов некоторого количества карбоната меди, а также $CuCl$ и $CuCl_2$. Однако в спектре $C1s$ нельзя корректно выделить компоненту, которую можно было бы отнести к углероду групп CO_3^{2-} карбоната меди. Общее содержание хлора на поверхности композитов в 2–3 раза меньше содержания меди, поэтому $CuCO_3$, $CuCl$ и $CuCl_2$ рассматриваются нами как возможные незначительные примеси.

Заключение

Методом РФЭС изучены органоминеральные композиты, полученные в процессе одностадийного осаждения биополимера и неорганической составляющей на АУВ либо на поверхность предварительно модифицированного хитозаном волокна. Наибольшая концентрация неорганической составляющей на поверхности органоминеральных композитов достигается при формировании металлсодержащих частиц на предварительно модифицированном АУВ.

Данные РФЭС свидетельствуют, что никель на поверхности композитов находится в двухвалентном состоянии (вероятно, в форме гидроксида). При электроосаждении гидроксида никеля на предварительно модифицированное хитозаном углеродное волокно в полученном композите присутствует основной карбонат никеля.

При формировании композитов оксид меди/хитозан/АУВ кроме осаждения наноразмерных частиц Cu_2O наблюдается образование комплексов $Cu(II)$ с хитозаном.

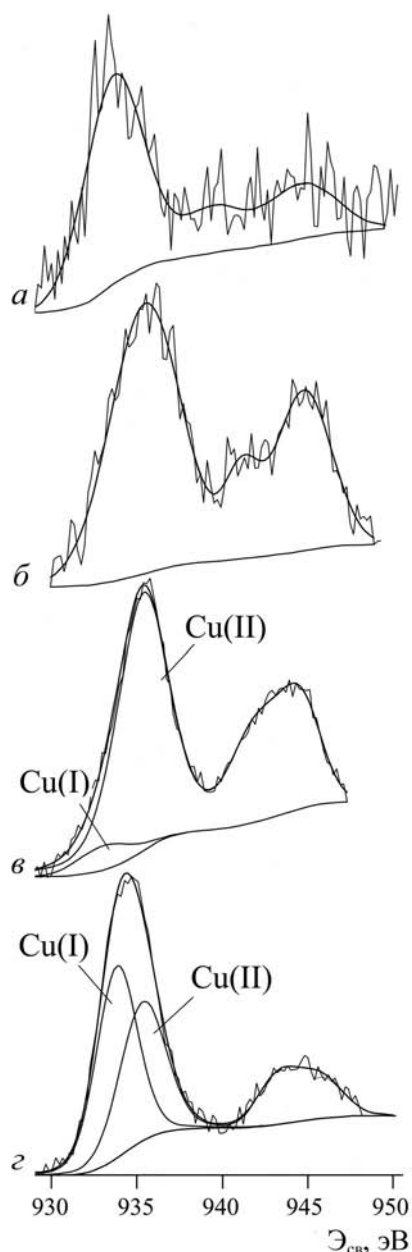


Рис. 6. РФЭС-спектры $Cu2p_{3/2}$ образцов: а – 267, б – 265 «измельченный», в – 265, г – 266

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.Г. Куравому, к.г.-м.н. Н.Н. Баринову (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН), к.х.н. Т.А. Кайдаловой (Институт химии ДВО РАН) за проведение АСМ-, СЭМ- и РФА-исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов А.Н., Шукарев А.В., Шагисултанова Г.А. О новом проводящем полимере на основе комплекса Cu(II) с N, N-бис(3-метоксисалицилиден) и 1, 3-пропилендиамином // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, вып. 7. С. 1147–1154.
2. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
3. Николенко Ю.М., Курявый В.Г., Шевелева И.В., Земскова Л.А., Сергиенко В.И. Исследование волокнистых хитозан-углеродных материалов методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Неорган. материалы. 2010. Т. 46, № 3. С. 266–271.
4. Озерин А.Н., Перов Н.С., Зеленецкий Т.А., Аكوпова Т.А., Озерина Л.А., Кечекиян А.С., Сурин Н.М., Владимиров Л.В., Юловская В.Д. Гибридные нанокомпозиты на основе привитого сополимера хитозана с поливиниловым спиртом и оксида титана // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 5/6. С. 107–113.
5. Пат. 2194666 РФ; МПК⁷ C 01 B 13/34, C 01 B 13/36, C 01 G 53/04, C 01 G 45/02. Наноструктурные окиси и гидроксиды и способы их синтеза / Т.Д. Ксиао, П.Р. Стратт, Б.Х. Кепар и др. № US 60/031,672; заявл. 18.11.1997; опубл. 20.12.2002, Бюл. 2002. № 35.
6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерных матрицах. М.: Химия, 2000. 672 с.
7. Baer D.R., Engelhard M.H., Gaspar D.J., Lea A.S., Windisch C.F. Use and limitations of electron flood gun control of surface // Surf. Interface Anal. 2002. Vol. 33. P. 781–790.
8. Diplas S., Knutsen T., Jorgensen S. et al. An experimental study of the electronic structure of anodically grown films on an amorphous Ni₇₈Si₈B₁₄ alloy // Surf. Interface Anal. 2008. Vol. 40. P. 826–829.
9. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // Separ. Purif. Technol. 2004. Vol. 38. P. 43–74.
10. Nikesh V.V., Mandale A.B., Patil K.R., Mahamuni S. X-ray Photoelectron Spectroscopic Investigations of Cu₂O Nanoparticles // Mater. Res. Bull. 2005. Vol. 40, N 4. P. 694–700.
11. Niklasson G.A., Granqvist C.G. Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17. P. 127–156.
12. Scofield J.H. Hartee-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV // J. Electron Spectrosc. & Related Phen. 1976. Vol. 8. P. 129–137.
13. Tondo E., Boniardi M., Cannoletta D., D'Elia M., D'Urzo L., Bozzini B. Electrodeposition of NiO/YSZ from hydroalcoholic solutions containing chitosan // Surface & Coating Technol. 2009. Vol. 203. P. 3427–3434.
14. Vedrine J.C., Hollinger G., Duc T.M. Investigations of Antigorite and Nickel Supported Catalysts by X-ray Photoelectron Spectroscopy // J. Phys. Chem. 1978. Vol. 82, N 13. P. 1515–1520.
15. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie: Perking-Elmer Corp. Phys. Electronics Division, 1978. 190 p.
16. Zhitomirsky I. Ceramic films using cathodic electrodeposition // JOM-e Miner. Met. Mater. Soc. J. 2000. Vol. 52, N 1. – www.tms.org/pubs/journals/JOM/0001/Zhitomirsky/Zhitomirsky-0001.html
17. Zhitomirsky I. Electrophoretic deposition of organic-inorganic nanocomposites // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41, N 24. P. 8186–8195.