
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.12.067>

УДК 544+544.2+544.02

О.П. Ліннік, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

E-mail: okslinnik@yahoo.co.uk

Особливості золь-гель синтезу напівпровідникових азотовмісних плівок TiO_2 , модифікованих іонами металів (Zn^{2+} , Zr^{4+} , Pt^{2+})

Представлено академіком НАН України М.Т. Картелем

Аналіз складу та структури поверхні методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) азотовмісних M/TiO_2 плівок, синтезованих золь-гель методом, свідчить про те, що модифікування іонами металів сприяє формуванню спільних зв'язків між атомами елементів. Залежно від природи металу, а саме його здатності формувати комплекси із сечовиною в заданих умовах синтезу, змінюється механізм термолізу сечовини, що зумовлює зміну складу поверхні матеріалу. Згідно з результатами РФЕС, на поверхні зразків, модифікованих іонами Zn^{2+} або Zr^{4+} , атоми нітрогену знаходяться в оточенні атомів неметалів. Внаслідок протонування молекули сечовини утворення комплексів з атомами Ti , Zn або Zr не відбувається, що приводить до її термолізу з формуванням O , N -вмісних продуктів реакції. У разі використання в синтезі іонів Pt^{2+} спостерігається як впровадження заміщуючого нітрогену в ґратку TiO_2 , так і формування N -вмісних фрагментів. Здатність іонів Pt взаємодіяти з молекулою сечовини через аміногрупу змінює механізм реакції, а саме: перетворення сечовини в комплексі з Pt відбувається при вищих температурах, як і кристалізація TiO_2 , що виступає в ролі каталізатора в процесах перетворення проміжних продуктів термолізу сечовини та забезпечує формування спільних зв'язів між атомами N та Ti .

Ключові слова: діоксид титану, сечовина, золь-гель синтез, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, іони металів.

Протягом останнього десятиліття опубліковано значну кількість матеріалів стосовно експериментальних та теоретичних досліджень азотовмісних TiO_2 фотокаталізаторів, що, однак, не дає змоги однозначно відповісти на питання щодо впливу модифікування нітрогеном на структуру напівпровідника та ролі нітрогену у фотокаталітичних процесах [1–4]. Численні наукові дослідження, що спрямовані на синтез N/TiO_2 золь-гель методом із застосуванням сечовини, не включають в себе деталі механізму за участю молекул $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Відомо, що впровадження нітрогену в структуру TiO_2 відбувається з формуванням міжвузлового атома (Ni), оточеного різними неметалами [1]. Формування заміщуючого атома

Цитування: Ліннік О.П., Смірнова Н.П., Єременко Г.М. Особливості золь-гель синтезу напівпровідникових азотовмісних плівок TiO_2 , модифікованих іонами металів (Zn^{2+} , Zr^{4+} , Pt^{2+}). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 12. С. 67–73. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.12.067>

N (Ns) можливо у випадку прожарювання зразків у атмосфері амоніаку або молекулярного азоту та кодопування іонами металів [2]. Механізм перетворення молекул сечовини на поверхні напівпровідника передбачає піроліз сечовини до ціанаміду на поверхні нанокристалічного TiO_2 , що відіграє роль каталізатора [3, 4], з формуванням полі(амінотри-*s*-триазину), що мають спільний зв'язок з атомом Ti через аміногрупу.

У даній роботі проаналізовано взаємний вплив модифікування сечовиною та іонами металів різної природи на поверхневий склад плівок, синтезованих золь-гель методом. Іони Zn^{2+} , Zr^{4+} і Pt^{2+} були вибрані для визначення впливу ступеня окиснення та електронної будови металу на ефективність інкорпорування і тип нітрогену. Аналіз поверхневого шару здійснювався за результатами дослідження рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), що дає змогу отримати інформацію про хімічний стан і склад елементів, ідентифікувати зв'язки між атомами та нові або змінені структурні особливості матеріалів.

Матеріали та методи. Мезопористі плівки TiO_2 , модифіковані сечовиною ($u\text{TiO}_2$) та іонами металів і сечовиною ($x\%M/u\text{TiO}_2$, де $M - \text{Zn}^{2+}$, Zr^{4+} або Pt^{2+}), синтезували золь-гель методом: розчин пороутворювача (0,6518 г Pluronic P123) в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (6 мл), розчин ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ або $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) солі металу $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ або $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (5 і 1 мол. %), розчин сечовини (0,0168 г, 5 мол. %) в $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (3 мл) і суміш $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (3 мл), ацетилацетону (0,26 мл), HClO_4 (0,3 мл) та $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ (1,57 мл) змішували для формування золю. Плівки наносили на скельця розміром $25,4 \times 76,2$ мм методом "dip-coating" зі швидкістю витягування 1,5 мм/с. Термообробку зразків проводили у присутності кисню при 450°C зі швидкістю нагріву $0,05^\circ/\text{c}$.

Для РФЕС дослідження зразків використовували електронний спектрометр ESCALAB Xi+ (Thermo SCIENTIFIC Surface Analysis) з джерелом випромінювання AlK_α ($h\nu = 1486,2$ eВ) при робочому вакуумі $< 2 \cdot 10^{-8}$ Па, розклад спектрів здійснювали програмою Casa XPS software. РФЕС смуги стандартизували до положення піка C1s з енергією зв'язку (ЕЗ) 284,8 eВ. Електронні дифрактограми реєстрували енергодисперсійним рентгенівським спектрометром (ЕДС) з енергетичною роздільною здатністю 133,0 eВ. Розрахунок атомного вмісту елементів здійснювали з проведенням трьох вимірів.

Результати та обговорення. Основною метою модифікування TiO_2 є зміна його електронної структури, що забезпечить поглинання квантів світла з меншою енергією та дасть змогу підвищити ефективність процесів під УФ опроміненням. Природа та вміст допанту/допантів впливають на швидкість рекомбінаційних процесів напівпровідника. Застосування сечовини як джерела нітрогену передбачає заміну складних енергозатратних методик, що застосовуються для синтезу N-вмісних матеріалів, більш простим золь-гель методом. Відомо, що сечовина, як ліганд, формує різні за складом комплекси з іонами металів через атом оксигену карбонільної групи і/або атом нітрогену аміногрупи. Сечовина є монодентатним лігандом, причому для більшості атомів металів зв'язок здійснюється через атом оксигену [5], а з іонами Pt встановлено також формування комплексу через атом нітрогену [6]. Аналізуючи вплив природи іонів металу (Zn^{2+} , Zr^{4+} і Pt^{2+}) на ефективність модифікування сечовиною під час золь-гель синтезу зразків, необхідно враховувати високу кислотність золю, що може спричиняти протонування молекули сечовини по атому оксигену [5] і, в результаті, перешкоджати формуванню координаційних зв'язків з іонами металів через атом оксигену.

Згідно з результатами порівняння атомного вмісту елементів на поверхні та в об'ємі плівок (таблиця) має місце збільшення вмісту Zn і Zr на поверхні у 3,5 і 2 рази відповідно, на відміну від вмісту Pt, що вказує на певні відмінності у розподіленні металів різної природи. З атомного співвідношення елементів видно, що кількість атомів N відносно атома Ti на поверхні плівки 1%Pt/uTiO₂ значно нижча порівняно з іншими зразками. Така відмінність свідчить про особливості складу поверхні, що пов'язані з природою металу. Перевищення стехіометричного вмісту кисню на поверхні для всіх зразків, за винятком 1%Pt/uTiO₂, що корелює з вмістом N, вказує на відмінність процесів, що відбуваються під час синтезу плівок. Слід зауважити, що атоми O нерівномірно розподілені на поверхні та в об'ємі плівок.

Результати аналізу РФЕС смуг N1s і Ti2p_{3/2} свідчать про відсутність [—Ti—N—] зв'язку на поверхні плівок 5%uTiO₂, 5%Zn/uTiO₂, 5%Zr/uTiO₂ [7], а E3 N1s при ~400 eV належить фрагментам [C—N—C]. Додаткові смуги в спектрі C1s і O1s з максимумами при 287,1 і 532,7 eV, що не спостерігаються в РФЕ-спектрах немодифікованого TiO₂, свідчать про формування фрагментів [—C—N—] [8] і [—O—C—N—] (рис. 1, а, як приклад наведений РФЕ-спектр плівки 5%Zn/uTiO₂). Це дає підставу вважати, що термоліз сечовини відбувається за механізмом, який передбачає формування переважно O,N-вмісних фрагментів у структурі плівок 5%uTiO₂, 5%Zn/uTiO₂ або 5%Zr/uTiO₂.

Слід зазначити, що на поверхні 5%Zn/uTiO₂ зафіксовано тільки формування зв'язків [—Zn—O—Zn—] (E3 = 1022,1 eV), хоча на поверхні зразків без сечовини (рис. 2, а) фіксується два типи: [—Zn—O—Zn—] (E3 = 1022,3 eV) і [—Zn—O—Ti—] (E3 = 1021,7 eV) з відносною інтенсивністю 49,1 і 50,9 % відповідно. Формування фрагмента [—Zn—O—Ti—] ($I_{\text{від.}} = 4,5\%$) підтверджується також смугою при 460,0 eV у спектрі Ti2p_{3/2} (E3 = 458,8 eV відповідає фрагментам Ti—O—Ti) (див. рис. 2, б). Відомо, що додавання сечовини на стадії формування золю призводить до підвищення рН [9], що впливає на швидкість формування оксидної матриці металів [10]: швидкість гідролізу $Ti(OCH_2CH_2CH_3)_4$ є значно вищою за таку в разі $Zn(OOCCN_3)_2$. У результаті відбувається формування TiO₂ та ZnO без фрагментів Ti—O—Zn у кристалічній структурі плівок, модифікованих сечовиною. У випадку 5%Zr/uTiO₂

Атомний вміст елементів і їх співвідношення на поверхні (РФЕС) та в об'ємі (ЕДС) плівок

M/uTiO ₂	Метод	Атомний вміст елементів, %						Співвідношення Ti : O : N : M
		Ti	O	N	Zn	Zr	Pt	
—	РФЕС	18,2	79,5	2,3	—	—	—	1,000 : 4,368 : 0,126 : 0,000
Zn	РФЕС	14,7	78,0	5,3	2,0	—	—	1,000 : 5,306 : 0,361 : 0,136
	ЕДС	37,2	61,2	—	1,6	—	—	1,000 : 1,645 : — : 0,042
Zr	РФЕС	12,5	84,3	1,5	—	1,7	—	1,000 : 6,744 : 0,120 : 0,136
	ЕДС	34,7	62,7	—	—	2,6	—	1,000 : 1,806 : — : 0,074
Pt	РФЕС	29,7	69,9	0,3	—	—	0,2	1,000 : 2,357 : 0,009 : 0,005
	ЕДС	34,0	65,7	—	—	—	0,4	1,000 : 1,932 : — : 0,011

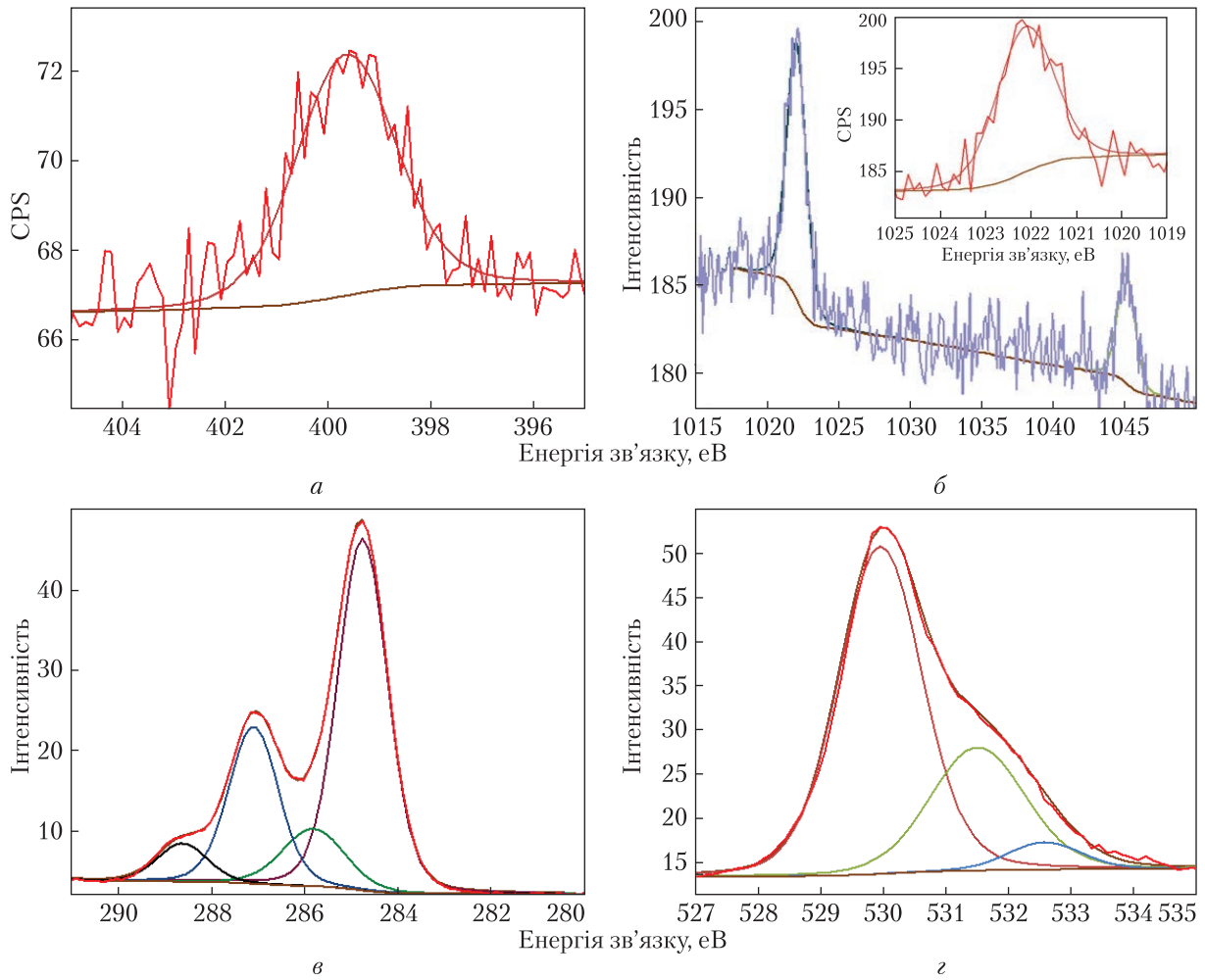


Рис. 1. РФЕ-спектри смуг N1s (а), Zn2р (б, на вставці – смуга Zn2р_{3/2}), C1s (в) і O1s (г) мезопористих плівок 5%Zn/utTiO₂

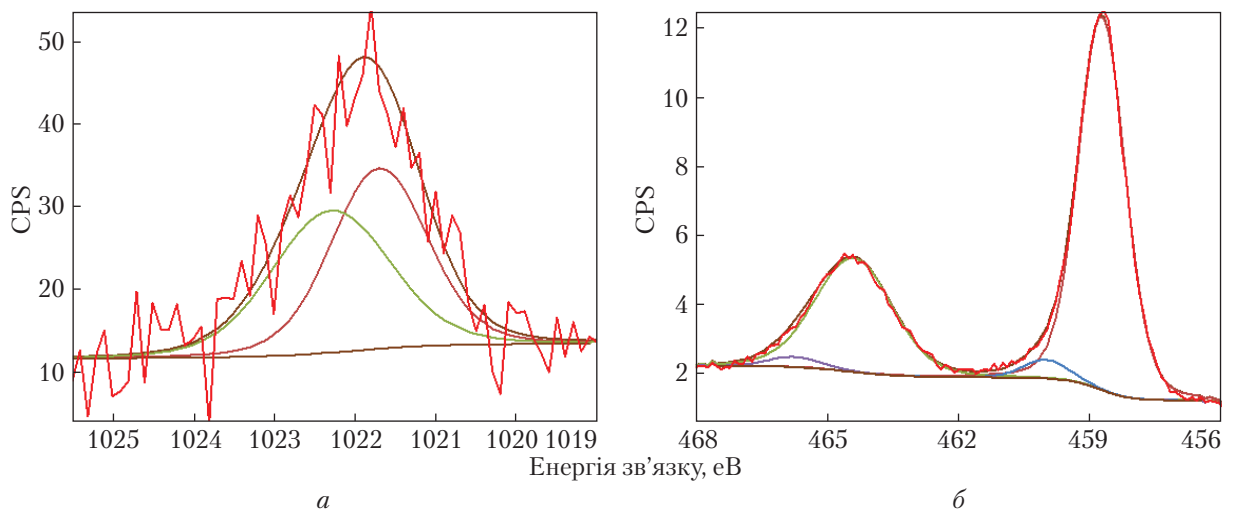


Рис. 2. РФЕ-спектри смуг Zn2р_{3/2} (а) і Ti2р (б) плівки 5%Zn/TiO₂

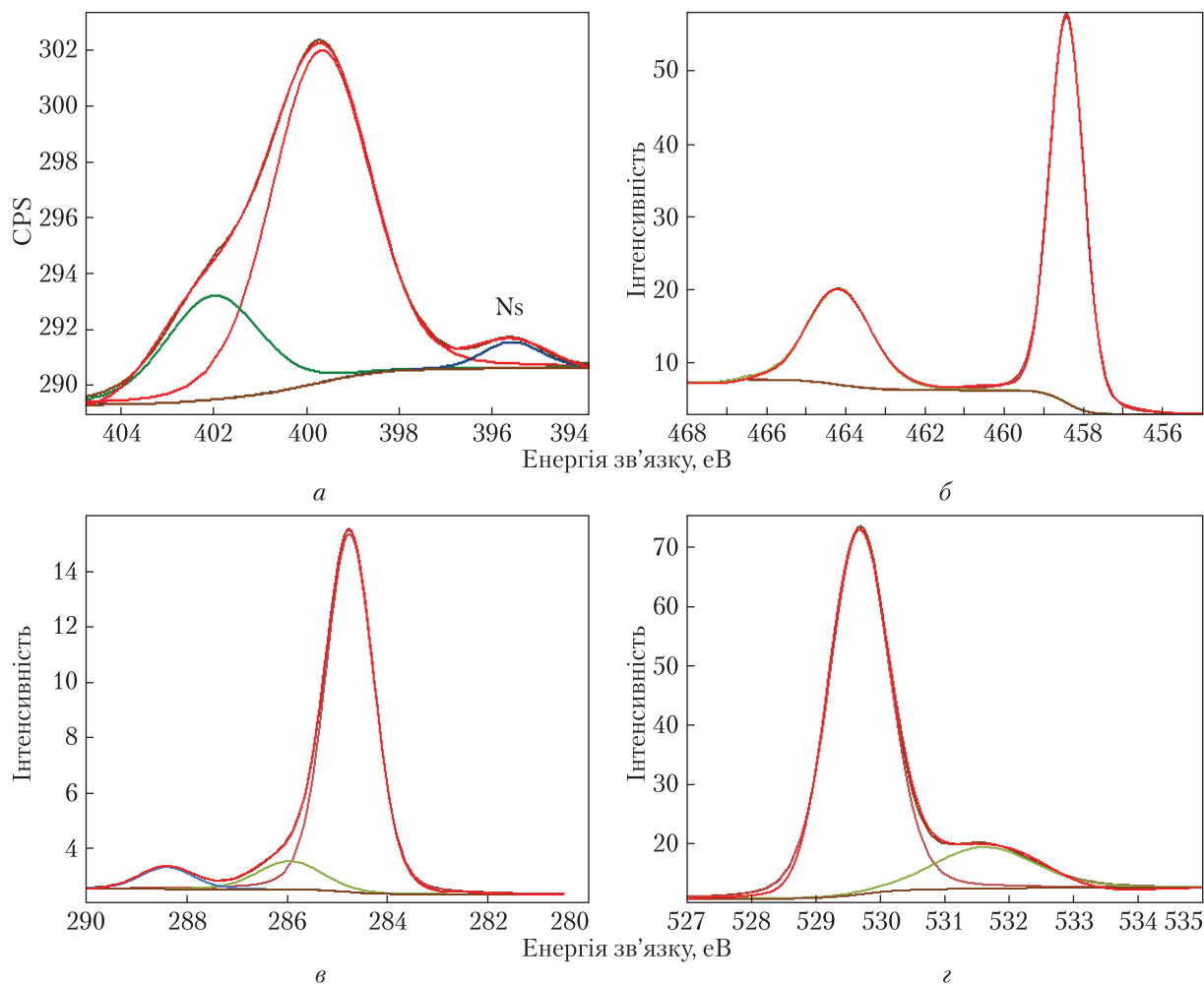


Рис. 3. РФЕ-спектри смуг N1s (а), Ti2p (б), C1s (в) і O1s (z) мезопористих плівок 1%Pt/ uTiO_2

формування фрагментів $[-\text{Ti}-\text{O}-\text{Zr}-]$ стає можливим завдяки високій швидкості гідролізу $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ [10].

На підставі аналізу літературних даних та фізико-хімічних досліджень одержаних зразків [1–5, 7, 11, 12] ми вважаємо, що молекули сечовини не формують координаційні зв'язки з іонами Ti, Zr або Zr внаслідок протонування молекули по атому O. У результаті термоліз “вільних” молекул $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ відбувається через ряд стадій, викладених у роботі [13], а саме: перетворення сечовини до O,N- та N-вмісних фрагментів у структурі TiO_2 під час термічної обробки до 450 °C.

Аналіз РФЕ-спектрів зразків TiO_2 , модифікованого сечовиною та іонами Pt, свідчить про інкорпорування Ns (ЕЗ ~ 396 eВ), який вбудовується в ґратку TiO_2 замість атома кисню [14] (рис. 3). Можлива взаємодія Pt з молекулою сечовини через атом N зумовлює її перетворення за іншим механізмом. Відсутність ліній O1s з ЕЗ ~532,7 eВ і C1s з ЕЗ ~287,0 eВ є доказом термолізу сечовини до N-вмісних фрагментів.

Внаслідок формування комплексу процес термолізу сечовини в комплексі гальмується [15], а “вільні” молекули (не формують комплекс з Pt) у золі перетворюються до N-вмісних фрагментів (ЕЗ ~ 400 еВ) [3, 4, 13]. Підвищення температури прожарювання спричиняє часткову кристалізацію TiO_2 , що як катализатор [3, 4] забезпечує перетворення молекул сечовини в складі комплексу за механізмом, який дає змогу інкорпорувати Ns в ґратку TiO_2 , $[-\text{O}-\text{Ti}-\text{N}-\text{Ti}-\text{O}-]$, що підтверджується РФЕС ділянки N1s з ЕЗ~396 еВ.

Отже, аналіз результатів РФЕС дослідження дає підставу запропонувати механізми перетворення сечовини у складі золю М/ TiO_2 (М—Zn, Zr або Pt). Встановлено особливості золь-гель синтезу, що дають змогу одержувати напівпровідникові системи з заданими властивостями для застосування в фотокаталізі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Wu C.-H., Kuo C.-Y., Lin C.-J., Chiu P.-K. Preparation of N-TiO₂ using a microwave/sol-gel method and its photocatalytic activity for bisphenol A under visible-light and sunlight irradiation. *Int. J. Photoenergy*. 2013. 439079. P. 1–9. <https://doi.org/10.1155/2013/439079>
2. Sakatani Y., Ando H., Okusako K., Koike H., Nunoshige J., Takata T., Kondo J. N., Hara M., Domen K. Metal ion and N co-doped TiO₂ as a visible-light photocatalyst. *J. Mater. Res.* 2004. **19**. P. 2100–2108. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0269>
3. Mitoraj D., Kisch H. The nature of nitrogen-modified titanium dioxide photocatalysts active in visible light. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2008. **47**. P. 9975–9978. <https://doi.org/10.1002/anie.200800304>
4. Schmidt D.T.A. Herstellung von melamin aus harnstoff bei atmosphärendruck. *Chem. Ing. Tech.* 1966. **38**. P. 1140–1144. <https://doi.org/10.1002/cite.330381104>
5. Theophanides T., Harvey P. D. Structural and spectroscopic of metal-urea complexes. *Coord. Chem. Rev.* 1987. **76**. P. 237–264. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(87\)85005-1](https://doi.org/10.1016/0010-8545(87)85005-1)
6. Woon T.C., Wickramasinghe W.A., Fairlie D.P. Oxygen versus nitrogen coordination of a urea to (diethylenetriamine)platinum(II). *Inorg. Chem.* 1993. **32**. P. 2190–2194. <https://doi.org/10.1021/ic00062a050>
7. Shestopal N.A., Linnik O.P., Smirnova N.P. Influence of metal and non-metal ions doping on the structural and photocatalytic properties of titania films. *Chem. Phys. Technol. Surf.* 2015. **6**. P. 203–210. <https://doi.org/10.15407/hftp06.02.203>
8. Yan X., Xu T., Chen G., Yang S., Liu H., Xue Q. Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2004. **37**. P. 1–7. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/6/015>
9. City I. The pH of urea solutions. *Arch. Biochem. Biophys.* 1964. **104**. P. 297–304. [https://doi.org/10.1016/S0003-9861\(64\)80017-5](https://doi.org/10.1016/S0003-9861(64)80017-5)
10. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Boston: Academic Press, 1990. 908 p.
11. Linnik O., Chorna N., Smirnova N. Nonporous iron titanate thin films doped with nitrogen: optical, structural and photocatalytic properties. *Nanoscale Res. Lett.* 2017. **12**. P. 249–258. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2027-7>
12. Chorna N., Smirnova N., Vorobets V., Kolbasov G., Linnik O. Nitrogen doped iron titanate films: photoelectrochemical, electrocatalytic, photocatalytic and structural features. *Appl. Surf. Sci.*, 2019. **473**. P. 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.154>
13. Schaber P.M., Colson J., Higgins S., Thielen D., Anspach B., Brauer J. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochim. Acta.* 2004. **424**. P. 131–142. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018>
14. Ihnatiuk D., Tossi C., Tittonen I., Linnik O. Effect of synthesis conditions of nitrogen and platinum co-doped titania films on the photocatalytic performance under simulated solar light. *Catalysts*. 2020. **10**. 1074. <https://doi.org/10.3390/catal10091074>

15. Qiu Y., Gao L. Metal-urea complex – a precursor to metal nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. **87**. P. 352–357. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00352.x>

Надійшло до редакції 17.11.2020

REFERENCES

1. Wu, C.-H., Kuo, C.-Y., Lin, C.-J. & Chiu, P.-K. (2013). Preparation of N–TiO₂ using a microwave/sol-gel method and its photocatalytic activity for bisphenol A under visible-light and sunlight irradiation. *Int. J. Photoenergy*, 439079, pp. 1-9. <https://doi.org/10.1155/2013/439079>
2. Sakatani, Y., Ando, H., Okusako, K., Koike, H., Nunoshige, J., Takata, T., Kondo, J. N., Hara, M. & Domen, K. (2004). Metal ion and N co-doped TiO₂ as a visible-light photocatalyst. *J. Mater. Res.*, 19, pp. 2100-2108. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0269>
3. Mitoraj, D. & Kisch, H. (2008). The nature of nitrogen-modified titanium dioxide photocatalysts active in visible light. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 47, pp. 9975-9978. <https://doi.org/10.1002/anie.200800304>
4. Schmidt, D. T. A. (1966). Herstellung von melamin aus harnstoff bei atmosphärendruck. *Chem. Ing. Tech.*, 38, pp. 1140-1144. <https://doi.org/10.1002/cite.330381104>
5. Theophanides, T. & Harvey, P. D. (1987). Structural and spectroscopic of metal-urea complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 76, pp. 237–264. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(87\)85005-1](https://doi.org/10.1016/0010-8545(87)85005-1)
6. Woon, T. C., Wickramasinghe, W. A. & Fairlie, D. P. (1993). Oxygen versus nitrogen coordination of a urea to (diethylenetriamine)platinum(II). *Inorg. Chem.*, 32, pp. 2190-2194. <https://doi.org/10.1021/ic00062a050>
7. Shestopal, N. A., Linnik, O. P. & Smirnova, N. P. (2015). Influence of metal and non-metal ions doping on the structural and photocatalytic properties of titania films. *Chem. Phys. Technol. Surf.*, 6, pp. 203-210. <https://doi.org/10.15407/hftp06.02.203>
8. Yan, X., Xu, T., Chen, G., Yang, S., Liu, H. & Xue, Q. (2004). Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 37, pp. 1-7. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/6/015>
9. City, I. (1964). The pH of urea solutions. *Arch. Biochem. Biophys.*, 104, pp. 297-304. [https://doi.org/10.1016/S0003-9861\(64\)80017-5](https://doi.org/10.1016/S0003-9861(64)80017-5)
10. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. (1990). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Boston: Academic Press.
11. Linnik, O., Chorna, N. & Smirnova, N. (2017). Nonporous iron titanate thin films doped with nitrogen: optical, structural and photocatalytic properties. *Nanoscale Res. Lett.*, 12, pp. 249-258. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2027-7>
12. Chorna, N., Smirnova, N., Vorobets, V., Kolbasov, G. & Linnik, O. (2019). Nitrogen doped iron titanate films: photoelectrochemical, electrocatalytic, photocatalytic and structural features. *Appl. Surf. Sci.*, 473, pp. 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.154>
13. Schaber, P. M., Colson, J., Higgins, S., Thielen, D., Anspach, B. & Brauer, J. (2004). Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochim. Acta*, 424, pp. 131-142. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018>
14. Ihnatiuk, D., Tossi, C., Tittonen, I. & Linnik, O. (2020). Effect of synthesis conditions of nitrogen and platinum co-doped titania films on the photocatalytic performance under simulated solar light. *Catalysts*, 10, 1074. <https://doi.org/10.3390/catal10091074>
15. Qiu Y. & Gao, L. (2004). Metal-urea complex – a precursor to metal nitrides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87, pp. 352-357. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00352.x>

Received 17.11.2020

O.P. Linnik, N.P. Smirnova, A.M. Eremenko

Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: okslinnik@yahoo.co.uk

PECULIARITIES OF SOL-GEL SYNTHESIS
OF CO-MODIFIED BY NITROGEN AND METAL IONS
(Zn²⁺, Zr⁴⁺, Pt²⁺) SEMICONDUCTIVE TiO₂ FILMS

According to the XPS investigation of titania films co-modified by nitrogen and metal ions obtained via sol-gel method, the formation of common bonds between elements occurs due to the presence of metal ions. The mechanism of urea thermolysis is changed as a result of the ability of metal ions to form the complex compounds with urea molecules under the reported synthesis conditions that, in turn, depends on the nature of metal ions, leading to the different chemical compositions of materials' surface.

The XPS data show that nitrogen atoms are surrounded by nonmetal ones on the surface of the films modified by Zn²⁺ or Zr⁴⁺ ions. It is suggested that no formation of the complexes between Ti, Zn, or Zr atoms with urea occurs due to its protonation through an oxygen atom leading to the formation of O,N-containing reaction products. In the case of Pt²⁺ doping, the substitutional nitrogen incorporation in the titania lattice, as well as the formation of N-containing fragments, have been detected. The chemical nature of Pt ions allows them to interact with urea molecules through an N atom of the amino group. As a result, the transformation of urea molecules in the complexes occurs at higher temperatures concurrently with the titania crystallization that is recognized as a catalyst for the intermediates of the urea decomposition leading to the formation of common bonds between N and Ti atoms.

Keywords: *titania, urea, sol-gel synthesis, XPS, metal ions.*