

基于聚乙烯的含 Co 和 Ni 纳米颗粒的混合磁性材料

Alexander Yu. Vasil'kov, Alexander V. Budnikov, Alexander V. Naumkin*

俄罗斯科学院，涅斯米扬诺夫元素有机化合物研究所，莫斯科 119991，俄罗斯

邮箱: naumkin@ineos.ac.ru

摘要: 通过金属蒸气合成法制备了基于 HDPE 填充 Co 和 Ni 纳米颗粒的新型混合磁性材料。金属-聚合物复合材料的特性已经被阐明为 MVS 参数和金属性质的函数。法拉第方法已被用于表征这些系统的磁性能。已经采用一些 X 射线和同步辐射技术研究了样品的微观结构，包括 XRD、EXAFS 和 SAXS。核心级和价带光谱是利用 XPS 测量的。在 C 1s 光谱中记录了结合能为 282.8 eV 的 C-Ni 键的峰值。结果表明，具有相似成分的纳米复合材料的特性由合成条件和合成后的因素决定。

关键词: 混合材料; 磁性能; 高密度聚乙烯; 钴; 镍; 纳米颗粒; 金属蒸气合成; XPS

Hybrid magnetic materials based on polyethylene containing Co and Ni nanoparticles

Alexander Yu. Vasil'kov, Alexander V. Budnikov, Alexander V. Naumkin*

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 28 Vavilov st., Moscow 119991, Russia. E-mail: naumkin@ineos.ac.ru

Abstract: New hybrid magnetic materials based on HDPE filled with Co and Ni nanoparticles have been prepared via the metal vapor synthesis. Properties of the metal-polymer composites have been elucidated as a function of MVS parameters and metal nature. The Faraday method has been applied to characterize the magnetic properties of the systems. The microstructure of the samples has been studied with a number of X-ray and synchrotron techniques, including XRD, EXAFS and SAXS. Core-level and valence band spectra were measured by XPS. The peak at binding energy of 282.8 eV characteristic of C-Ni bond was recorded in the C 1s spectrum. It was shown that properties of nanocomposite materials with similar compositions are determined both by the synthesis conditions and post-synthesis factors.

Keywords: hybrid material; magnetic properties; HDPE; cobalt; nickel; nanoparticles; metal vapor synthesis; XPS

一 引言

金属蒸气合成 (MVS) 是一种有效的手段，可以有目的地合成纳米单双金属颗粒及它们的衍生复合材料。用金属纳米颗粒对聚合物进行改性，可以产生一系列新的功能特性，如磁性、催化性、抗菌性等^[1-4]。

在绝大多数情况下，将金属填充聚合物加工成目标产品意味着要受到温度、高压、活性化学物质等强烈的外部作用。

本文报告了由高密度聚乙烯 (HDPE) ($M = 210^5$) 填充 Co 和 Ni 纳米颗粒的复合材料的合成和特性，该复合材料是通过 MVS 方法制备的。铁磁性物质的存在使我们能够使用磁静态测量 (即法拉第方法) 来描述它们的体磁特性^[5]。材料的结构是采用 X 射线和同步辐射技术研究的，即 X 射线衍射 (XRD)、扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 和小角 X 射线散射 (SAXS)^[6]。

二 实验

一个典型的 MVS 反应器有一个 5L 的抽真空容积^[1-4]。用 W 蒸发器将镍或钴样品 (0.3-0.5 g) 蒸发到 10^{-2} Pa 的真空中。金属蒸气在反应器壁上冷凝，同时用甲苯 (100 - 120 mL) 冷却到 77 °C。在合成之前，甲苯在氩气下经过钠蒸馏，并通过几个连续的冷冻-泵送-解冻循环在真空中进一步脱气。合成后，反应器壁允许加热，金属-甲苯冰在融化后直接转变成果冻状的高密度聚乙烯-甲苯混合物。金属-聚脂复合材料通过两种方法 A 和 B 来制备，各自的条件详见表 1 和方案书 (见图 1)。磁化测量在氩气或真空中进行，使用法拉第方法^[5]，温度范围为 77 - 573 K，磁场为 500 - 3200 Oe。

表 1. 金属-HDPE 复合材料的制备条件

a- 用磁力搅拌器 (MS) 在超声 (US) 下搅拌悬浮液;
b- 在所有情况下，有机试剂为甲苯

Table 1. Preparation conditions for metal-HDPE composites

a - stirring of suspensions with a magnetic stirrer (MS)

under ultrasonication (US); b – in all cases the organic reagent is toluene

样品	金属	金属的数量, wt %	影响的方式 ^a (温度, K)	方法 ^b
1, 2	Co	3.5; 4.6	MS (363)	A
3, 4	Ni	1.4; 4.3	MS (363)	A
5	Co	2.5	US (185)	B
6, 7	Co	12.7; 20.0	MS (363)	A

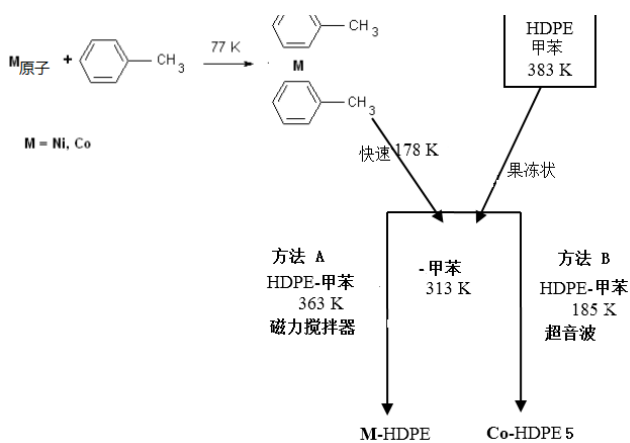


图 1. 方案.

Figure 1. Scheme.

EXAFS 和 SAXS 测量已经在库尔恰托夫同步辐射和技术中心的结构材料科学站进行。对于这两种技术，都利用了透射几何学。X 射线光束通过一个 Si(111) 通道切割单色器进行单色处理。X 射线衍射图案是在实验室 DRON-3 (俄罗斯) 衍射仪上测量的，该衍射仪配备有石墨二级光束单色器和 NaI (Tl) 闪烁计数器，使用 Cu $K_{\alpha 1,2}$ 辐射。TGA 是用“Derivatograph-Q1500D” (MOM, Hungary) 在空气中以 5 °C /min 的加热速率进行的，样品载荷约为 60 mg。

X 射线光电子能谱是用 XSAM-800 光谱仪 (Kratos, UK) 进行的，Al K_{α} 辐射在分析仪的固定传输模式下被记录。在 20 °C 和分析室的压力为 $5 \cdot 10^{-8}$ Pa 的情况下，光谱的步长为 0.1 eV。光电子光谱用高斯函数或高斯函数之和近似表示，二次电子和失去能量的光电子引起的背景用直线近似表示。光谱仪的能量刻度根据标准程序进行了校准，考虑到了以下结合能：Cu $2p_{3/2}$ 、Ag $3d_{5/2}$ 、Au $4f_{7/2}$ 分别为 932.7、368.3 和 84.0 eV。光谱仪软件中的原子敏感系数 (ASF) 被用于量化。通过参考 C 1s 光谱中的 C-C/C-H 峰 (284.8 eV) 对样品充电进行校正。

三 结果和讨论

在 MVS 的初始阶段，两种方法中金属蒸气与甲苯的相互作用提供了热不稳定的 Co 或 Ni 络合物 (见方案)。合成后的这些络合物的甲苯溶液被反推到果冻状的 HDPE-甲苯混合物中，该混合物是在氩气下将聚乙烯在甲苯中煮沸制备的，然后将混合物冷却到 363 K 和

185 K。

合成路线 A 在远超过去成分点的温度下，启动了聚合物中复合物的快速热分解。金属纳米粒子填补了聚合物中存在的曲线和缺陷，并被空间或其他因素固定在原位。

温度对复合材料性能的影响是通过磁静力测量来控制的。Ni-HDPE 系统的热磁曲线 (见图 2) 显示了在 80 - 370 K 范围内的可逆行为。温度上升到 420 - 430 K 时，磁化率会出现不可逆的下降，这可能是由于镍颗粒与聚合物的相互作用产生了较弱的磁相。同时，通过退火产生的材料的热磁曲线也显示出在 300 - 420 K 以上的可逆行为。

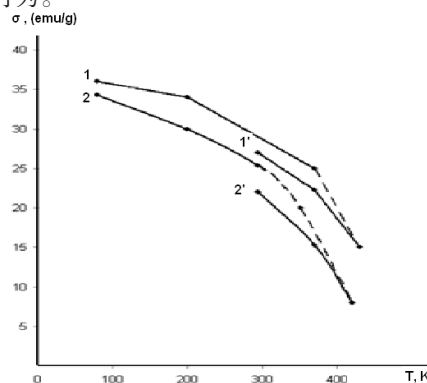


图 2. Ni-HDPE 复合材料的热磁曲线.

1- 初始样品 1.4% Ni-HDPE; 2- 初始样品 4.3% Ni-HDPE;

1' 和 2'- 分别在 430 K 和 420 K 退火后.

Figure 2. Thermomagnetic curves for Ni-HDPE composites.

1 - initial sample 1.4% Ni-HDPE; 2 - initial sample 4.3% Ni-HDPE.

1' and 2' - after annealing at 430 K and 420 K, respectively.

Co-HDPE 样品表现出明显不同的磁性能。图 3 显示了一些有代表性的含 Co 材料的热磁曲线。3.5% 的 Co-HDPE 复合材料表现出可逆的热磁曲线，最高可达 370 K，并且在冷却到 80 K 时表现出磁化下降 1.5 倍。

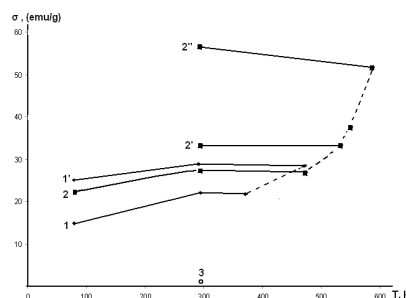


图 3. 部分 Co-HDPE 复合材料的热磁曲线.

1- 初始样品 3.5% 的 Co-HDPE; 1'- 在 470 K 退火后;
2- 初始样品 4.6% 的 Co-HDPE; 2' 和 2'- 分别在 530 K 和 585 K 退火后;

3- 样品 2.5% 的 Co-聚乙烯保持在低温状态。

Figure 3. Thermomagnetic curves for selected Co-HDPE composites.

1- initial sample 3.5% Co-HDPE; 1' - after annealing at 470 K; 2 - initial sample 4.6% Co-HDPE; 2' and 2'- after annealing at 530 K and 585 K, respectively; 3 - sample 2.5% Co-polyethylene maintained at a cryogenic temperature.

温度上升到 470 K 时，磁化程度会有不可逆的增加。这种变化产生了一种新的热磁行为，在 80 - 470 K 之间是可逆的。这是由于 HDPE 过渡到粘性流体状态的基体软化而导致的 Co 颗粒聚集的一个明显特征。进一步的加热会使复合材料的磁化程度逐渐增加。

低温合成条件的变化对结果产品的特性有很大影响。在低温条件下合成的 2.5% Co-HDPE 样品(方法 B)具有弱磁性的特点。它在室温下的磁化程度比通过途径 A 合成的具有类似金属含量的样品低 30 - 40 倍(见图 3)。此外，它的特点是铁磁共振信号非常弱。

金属颗粒与烷烃相互作用后的非铁磁性 Ni 的 MVS 合成已在前面描述过。同时，钴黑表现出完全不同的行为^[7]。也许，在甲苯-HDPE 系统中应用较低的温度，加上超声处理，可以有效地将非常小的 Co 纳米颗粒包裹在聚合物外壳中。

通过 TGA (图 4) 研究了纳米复合材料的热特性。已经确定，将 Co 引入 HDPE 会抑制其热氧化分解。与原始 HDPE 相比，在金属填充的复合材料中，与 5% 的质量损失有关的分解点 ($T_d^{5\%}$) 会转移到更高的温度。纳米复合材料的热氧化电阻率似乎与金属含量大致成反比。事实上，含 Co 3.5 wt.% 的复合材料的特点是 $T_d^{5\%}$ 高达 365 °C，而含 Co 12.7 wt.% 的样品显示的 $T_d^{5\%}$ 为 329 °C，含 Co 20.0 wt.% 的样品显示的 $T_d^{5\%}$ 为 303 °C，与原始 HDPE 完全一样。剩余重量与引入 HDPE 的金属 Co 的数量有很大关系。

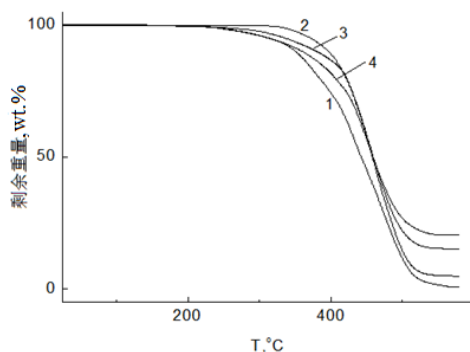


图 4. 在空气中以 5 °C /min 的加热速度，HDPE 初始 (1) 和含 Co 3.5 (2)、12.7 (3) 和 20 wt.% 的 TGA 曲线。

Figure 4. TGA Curves for HDPE initial (1) and with 3.5 (2), 12.7 (3), and 20 wt.% of Co at a heating rate of 5 °C /min in air.

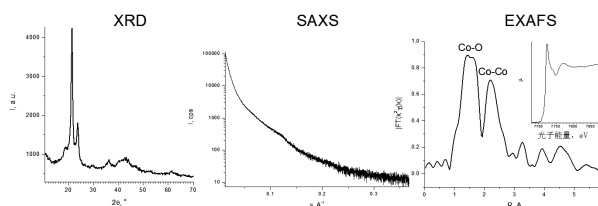


图 5. 一个有代表性的 Co-HDPE 复合材料的结构表征的结果。

Figure 5. Results of structural characterization of a representative Co-HDPE composite.

复合材料的结构特性结果如图 5 所示。EXAFS 和 XANES 数据表明 Co 原子具有氧化物-金属混合环境的特性，这可能意味着 Co 纳米颗粒具有稳定在氧化物或氧化物-碳化物外壳内的金属核-壳结构。经 XRD 和 SAXS 分析，所得粉体的粒径为 3 - 5 nm。

Ni 4.3 wt.%-HDPE 复合材料 (图 2, 样品 2) 的热磁曲线显示加热后磁化强度显著降低。这可能是由于一种新的非磁性相的出现。为了确定该纳米复合材料中金属的化学状态，制备了用双(甲苯)镍修饰的 HDPE 粉末模型样品，如图所述^[1,8,9]。处理后，在真空中蒸馏出甲苯，用 XPS 对得到的 Ni-HDPE 体系进行研究。基于 ASF 的 XPS 定量得到 $C_{88.5}O_{9.1}-Ni_{2.4}$ 组成。

图 6 显示了 Ni-HDPE 复合材料的 Ni 2p 和 O 1s 光电子光谱。Ni 2p 光谱由自旋轨道双子和两个卫星组成。主要 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 峰的结合能为 856.7 和 874.4 eV，而相应的卫星峰为 862.3 和 830.8 eV。O 1s 光谱在 531.4 eV 处表现出一个宽峰，可以与 531.0、532.3 和 533.3 eV 处的三个高斯峰拟合，高斯宽度为 2.14 eV，相对强度为 46: 49: 5。531.0 eV 处的峰代表结合的氢氧根，而 532.5 和 533.3 eV 处的峰代表 O-C 键和水。考虑到表 2^[10-22] 中汇编的光电子光谱的特点，如主峰和卫星峰的结合能 (E_b)，卫星移位 ($\Delta E_1 = E_b(Ni\ 2p_{3/2}\ sat) - E_b(Ni\ 2p_{3/2})$ 和 $\Delta E_2 = E_b(Ni\ 2p_{1/2}\ sat) - E_b(Ni\ 2p_{1/2})$)，自旋轨道分裂 ($\Delta E_3 = E_b(Ni\ 2p_{1/2}) - E_b(Ni\ 2p_{3/2})$)，Ni 2p_{3/2} 和 O 1s 峰之间的能量区间 ($\Delta E_4 = E_b(Ni\ 2p_{3/2}) - E_b(O\ 1s)$)，我们将 Ni 2p_{3/2} 光谱归入 Ni(OH)₂ 相。

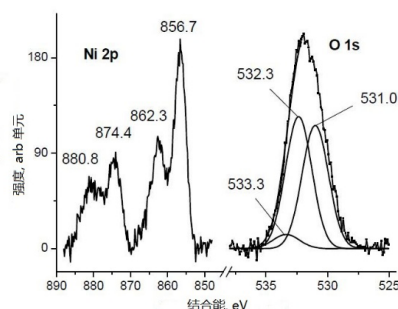


图 6. Ni-HDPE 复合材料的 Ni 2p 和 O 1s 光电子光谱。

Figure 6. The Ni 2p and O 1s photoelectron spectra of Ni-HDPE composite.

对于 NiO, 根据 NIST XPS 数据库, Ni 2p_{3/2} 峰的位置在 853.4 - 856.5 eV^[23] 的范围内, 而 O 1s 在 528.9 - 530.7 eV。应该指出的是, 可靠的分配我们只编译了卫星移位的数据。为了区分 NiO 和 Ni(OH)₂, 我们还比较了 Ni 2p 线的形状^[24-26]。与表 1 中的数据相比, Ni-HDPE 复合材料的 Ni 2p 结合能显示出相对于参考数据的正移。对于用类似方法制备的 Ni/SiO₂ 纳米复合材料, 其化学位移少了 0.8 eV^[18,9]。

这表明镍纳米粒子与聚乙烯和二氧化硅的反应有不同的特点。这种差异的一个可能的原因是, 与聚乙烯相比, SiO₂ 中存在大量的氧, 并表现出不同的充电。另一个原因可能是聚乙烯中存在大量的氢气, 这促进了 Ni(OH)₂ 的主要形成。最后一个假设可以通过 C 1s 光谱中 282.8 eV 处的信号的出现得到证实, 它可以被分配给 Ni-C 键。

C 1s 光谱在 282.8、285.0、286.5 和 288.5 eV 处有四个状态, 高斯宽度分别为 1.54、1.81、1.81 和 1.98 eV, 相对强度为 6: 85: 8: 1 (见图 7)。285.0 eV 的峰代表聚乙烯的 C-C/C-H 键, 而 265.5 和 288.5 eV 的峰代表氧化碳原子的 C-O 和 C(O)O 基。因此, C 1s 谱线表明 Ni 和碳原子之间有很强的电子相互作用。

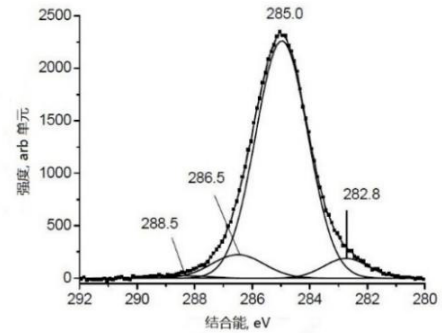


图 7. Ni-HDPE 复合材料的 C 1s 光电子谱。

Figure 7. The C 1s photoelectron spectrum of Ni-HDPE composite.

这个 Ni(OH)₂-C 界面也是反映 Ni-PE 复合材料磁性的一个重要因素。应该指出的是, 由于动能的不同决定了电子的平均自由路径的不同, C 1s 光电子比 Ni 2p 光电子具有更高的表面敏感性。对 Ni-HDPE 复合材料数据的 XPS 分析表明, 伴随着金属氧化过程, 聚合物基体的破坏和 C-Ni 状态的形成也会发生。这些过程的概率随着温度的增加而明显增加。这可能导致金属-碳非磁性相的形成, 其影响显然出现在对磁性的研究中。Co-HDPE 纳米复合材料用 XPS 方法进行了分析。在样品的调查光谱中, 没有观察到 Co 的特征峰。这表明金属纳米粒子的存在深度超过了光电子 Co 2p 的信息深度。

纯 Co 中 Co 2p 光电子的非弹性平均自由路径长度 (λ) 为 $\sim 12 \text{ \AA}$ ^[27], 而在聚乙烯中为 $\sim 27 \text{ \AA}$ ^[28], 相应的信息深度 3λ 为 $\sim 81 \text{ \AA}$ 。

由于价带和 C 1s 光电子比 Co 2p 光电子多, 因此也对它们进行分析。

表 2. Ni 化合物的 XPS 特征: 不同峰的结合能 (E_b)、卫星分裂 ($\Delta E_{1,2}$)、自旋轨道分裂 (ΔE_3) 和 $\Delta E_4 = E_b(\text{Ni } 2p_{3/2}) - E_b(\text{O } 1s)$; 所有能量的单位都是 eV

Table 2. XPS characteristics of Ni compounds: binding energies of different peaks (E_b), satellite splitting ($\Delta E_{1,2}$), spin - orbit splitting (ΔE_3) and $\Delta E_4 = E_b(\text{Ni } 2p_{3/2}) - E_b(\text{O } 1s)$; all the energies are in eV

样本	Ni 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2} sat	ΔE_1	Ni 2p _{1/2}	Ni 2p _{1/2} sat	ΔE_2	ΔE_3	O 1s	ΔE_4	赋值 O 1s	参考文献
NiO	853.6	860.7	7.1					529.2			[10]
	855.4										
NiO	853.9	860.6	6.7					529.4			[11]
	855.5										
NiO	854.1	861.6	7.5					529.6			[12]
	856.0										
NiO	854.1	861.2	7.1					529.9			[13]
	856.0										
NiO	854.4	860.9	6.5					530.0			[14]
	856.2										

NiO	854.5	861.6	7.1	872.0	879.2	7.2	17.5	529.6	325.0	NiO	[15]				
	856.6	864.2	7.6	873.9	881.9	8.0		531.6		O-C					
NiO	855.22	861.42	6.2									[16]			
	857.13														
α -Ni(OH) ₂	855.5	861.2	5.7	873.1	879.8	6.7	17.6	531.0	324.5	Ni(OH) ₂	[17]				
								532.4		H ₂ O, O-C					
Ni ₂ O ₃ ·6H ₂ O	855.5	861.3	5.8	873.1	879.7	6.6	17.6	529.3	326.2	Ni ₂ O ₃	[18]				
								530.8		O-C					
γ -NiOOH	855.7	861.5	5.8	873.2	879.8	6.6	17.5	531.0	324.7	NiOOH	[19]				
								532.8		H ₂ O, O-C					
Ni(OH) ₂	855.9	861.7	5.8	873.6	880.0	6.4	17.7	529.4	326.5	Ni(OH) ₂ ,	[20]				
								532.2		H ₂ O, O-C					
Ni/SiO ₂	855.9	861.5	5.6									[1,8,9]			
β -Ni(OH) ₂	856.2	861.8	5.6	873.8	880.1	6.3	17.6	531.0	325.2	Ni(OH) ₂	[21]				
Ni(OH) ₂	856.5	862.4	5.9	874.1	880.6	6.5									[22]
Ni(OH) ₂	856.7	862.3	5.6	874.4	880.8	6.4	17.7	531.0	325.7	Ni(OH) ₂	此项				
								534.5		O-C					

注： $\Delta E_1 = E_b(\text{Ni } 2p_{3/2} \text{ sat}) - E_b(\text{Ni } 2p_{3/2})$, $\Delta E_2 = E_b(\text{Ni } 2p_{1/2} \text{ sat}) - E_b(\text{Ni } 2p_{1/2})$, $\Delta E_3 = E_b(\text{Ni } 2p_{1/2}) - E_b(\text{Ni } 2p_{3/2})$, $\Delta E_4 = E_b(\text{Ni } 2p_{3/2}) - E_b(\text{O } 1s)$.

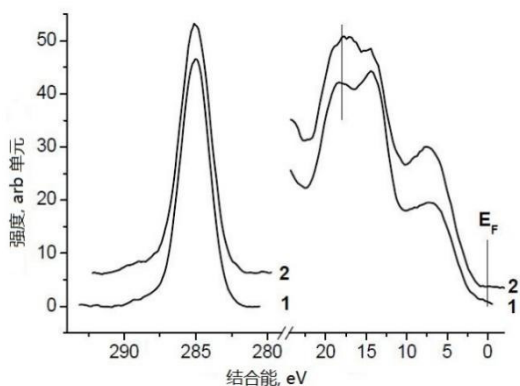


图 8. HDPE (1) 和 Co-HDPE 纳米复合材料 (2) 的 C 1s 和价带谱.

Figure 8. C 1s and valence band spectra of HDPE (1) and Co-HDPE nanocomposite (2).

在聚乙烯中引入 Co 导致了 C 1s 峰的不显著的展宽, 而价带谱发生了显著的变化 (图 8)。这些变化反映了费米能级附近状态密度的变化。图 8 显示了 HDPE 和 HDPE-Co 纳米复合材料的 C 1s 和价带谱。HDPE 的 C 1s 谱具有 285.0、285.6 和 288.4 eV 的 3 个高斯峰, 宽度为 1.98 eV, 相对强度为 93:4:3。这些峰分别为 C-C/C-H、C-O 和 C(O)O 基团。HDPE-Co 纳米复合材料的 C

1s 谱具有 285.0、285.6 和 288.7 eV 的 3 个高斯峰, 宽度为 2.04 eV, 相对强度为 91:5:4。

图 9 显示了在 529.4、532.4 和 534.5 eV 处的三个峰, 宽度为 2.14 eV, 相对强度为 4:87:9 的 O 1s 光谱。532.4 eV 的峰被指定为 HDPE 的氧化碳原子, 而 534.5 eV 的峰则被指定为化学吸附水。529.4 eV 的峰可能被分配到物理吸附水和 / 或 O-Co 键^[23,29]。然而, 由于 Co 2p 和 O 1s 电子的非弹性平均自由路径差异很小, 而且 ASF 差异很大, 因此后一种分配的可能性较小^[30]。

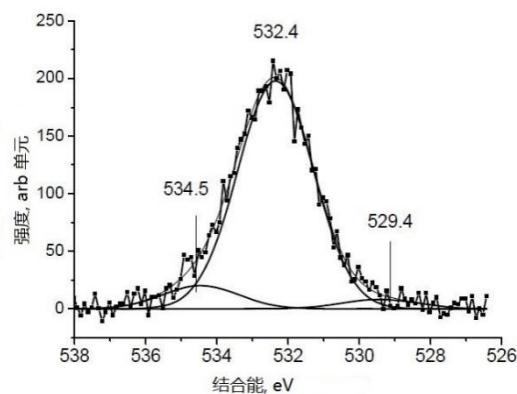


图 9. Co-HDPE 纳米复合材料的 O 1s 谱.

Figure 9. The O 1s spectrum of Co-HDPE

nanocomposite.

四 结论

上述结果表明，具有类似成分的纳米复合材料的特性由合成条件和合成后的因素决定，在进一步加工中必须考虑到这些因素。

对 Ni-HDPE 系统的 XPS 分析显示了 Ni-C 键的形成。当加热时，这个过程会加速。它可以导致一个具有较低磁性的相的形成。Co-HDPE 系统的表现则不同。它的加热伴随着磁化的增加，这可能是由金属颗粒的聚集引起的。

致谢

这项工作得到了俄罗斯科学院主席团的支持（“纳米结构：物理学、化学、生物学、技术基础”）。作者感谢祖巴维丘斯博士对 XRD、EXAFS 和 SAXS 数据的测量和分析。电子分析是利用 INEOS RAS 分子结构再研究中心的设备进行的。

参考文献

- [1] Vasil' kov, A.Y., Migulin, D.A., Naumkin, A.V., Belyakova, O.A., et al. (2016) Preparation of Novel Hybrid Materials Based on Core-shell Polyorganosilsesquioxanes Modified with Iron Nanoparticles. *Mendeleev Communications*, 26, 187 - 190.
- [2] Rubina, M.S., Kamitov, E.E., Zubavichus, Y.V., Peters, G.S., et al. (2016) Collagen-chitosan Scaffold Modified with Au and Ag Nanoparticles: Synthesis and Structure. *Applied Surface Science*, 366, 365 - 371.
- [3] Tsodikov, M.V., Ellert, O.G., Nikolaev, S.A., Arapova, O.V., et al. (2017) The Role of Nanosized Nickel Particles in Microwave-assisted Dry Reforming of Lignin. *Chemical Engineering Journal*, 309, 628 - 637.
- [4] Rubina, M.S., Vasil' kov, A.Y., Naumkin, A.V., Shtykova, E.V., et al. (2017) Synthesis and Characterization of Chitosan - copper Nanocomposites and Their Fungicidal Activity Against Two Sclerotia-forming Plant Pathogenic Fungi. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 7, 249 - 258.
- [5] Selwood, P.W. (1975) *Chemisorption and Magnetization*. Academic Press, New York, 164.
- [6] Chernyshov, A.A., Veligzhanin, A.A., Zubavichus, Y.V. (2009) Structural Materials Science End-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent Instrumentation Upgrades and Experimental Results. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 603, 95 - 98.
- [7] Davis, S.C., Severson, S.J., Klabunde, K.J. (1981) Clustering of Metal Atoms in Organic Media. 8. Low-temperature Cleavage of Alkanes by Small Nickel Particles Resulting in Stable Nickel-organic Composites with Unusual Magnetic and Chemical Properties. *Journal of American Chemical Society*, 103, 3024 - 3029.
- [8] Naumkin, A.V., Vasil' kov, A.Y., Volkov, I.O., Smirnov, V.V., et al. (2007) X-ray Photoelectron Spectra and Structure of Composites Prepared via Deposition of Au, Ni, and Au + Ni Nanoparticles on SiO₂ from Colloidal Solutions in Triethylamine. *Inorganic Materials*, 43, 381 - 385.
- [9] Vasil' kov, A.Y., Nikolaev, S.A., Smirnov, V.V., Naumkin, A.V., et al. (2007) An XPS Study of the Synergetic Effect of Gold and Nickel Supported on SiO₂ in the Catalytic Isomerization of Allylbenzene. *Mendeleev Communications*, 17, 268 - 270.
- [10] Lian, K., Thorpe, S.J., Kirk, D.W. (1992) Electrochemical and Surface Characterization of Electrocatalytically Active Amorphous Ni-Co Alloys. *Electrochimica Acta*, 37, 2029 - 2041.
- [11] Venezia, A.M., Bertinello, R., Deganello, G. (1995) X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Pumice-supported Nickel Catalysts. *Surface & Interface Analysis*, 23, 239 - 247.
- [12] Workie, B., Kounaves, S.P., Aksu, M.L., Davies, G., et al. (1995) Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide Films Using a Single-precursor Tetranuclear Copper-nickel Complex. *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 3357 - 3365.
- [13] Bianchi, C.L., Cattania, M.G., Villa, P. (1993) XPS Characterization of Ni and Mo Oxides Before and After "in situ" Treatments. *Applied Surface Science*, 70 - 71, 211 - 216.
- [14] McIntyre, N.S., Chan, T.C., Chen, C. (1990) Characterization of Oxide Structures Formed on Nickel-chromium Alloy during Low Pressure Oxidation at 500 - 600 °C. *Oxidation of Metals*, 33, 457 - 479.
- [15] Mansour, A.N. (1994) Characterization of NiO by XPS. *Surface Science Spectra*, 3, 239 - 246.
- [16] Lian, K.K., Kirk, D.W., Thorpe, S.J. (1995) Investigation of a "Two-State" Tafel Phenomenon for the Oxygen Evolution Reaction on an Amorphous NiCo Alloy. *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 3704 - 3712.
- [17] Mansour, A.N., Melendres, C.A. (1994) Characterization of α -Ni(OH)₂ by XPS. *Surface Science Spectra*, 3, 255 - 262.
- [18] Mansour, A.N., Melendres, C.A. (1994) Characterization of Ni₂O₃·6H₂O by XPS. *Surface Science Spectra*, 3, 263 - 270.
- [19] Mansour, A.N., Melendres, C.A. (1994) Characterization of Electrochemically Prepared γ -NiOOH by XPS. *Surface Science Spectra*, 3, 271 - 278.
- [20] Mansour, A.N., Melendres, C.A. (1994)

Characterization of Slightly Hydrated Ni(OH)₂ by XPS. *Surface Science Spectra*, 3, 247 – 254.

[21] Mansour, A.N. (1994) Characterization of β-Ni(OH)₂ by XPS. *Surface Science Spectra*, 3, 239 – 246.

[22] Chen, X.A., Chen, X.H., Zhang, F.Q., Yang, Z., et al. (2013) One-pot Hydrothermal Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube/α-Ni(OH)₂ Composites for High Performance Electrochemical Supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 243, 555 – 561.

[23] Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S.W. and Powell, C.J. (2012) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. <https://srdata.nist.gov/xps/>

[24] Payne, B.P., Biesinger, M.C., McIntyre, N.S. (2012) Use of Oxygen/Nickel Ratios in the XPS Characterization of Oxide Phases on Nickel Metal and Nickel Alloy Surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185, 159 – 166.

[25] Payne, B.P., Biesinger, M.C., McIntyre, N.S. (2009) The Study of Polycrystalline Nickel Metal Oxidation by Water Vapour. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, 175, 55 – 65.

[26] Biesinger, M.C., Lau, L.W.M., Gerson, A.R. and Smart, R.S.C. (2012) The Role of the Auger Parameter in XPS Studies of Nickel Metal, Halides and Oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 2434 – 2442.

[27] Tanuma, S., Powell, C.J., Penn, D.R. (2011) Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. IX. Data for 41 Elemental Solids over the 50 eV to 30 keV Range. *Surface and Interface Analysis*, 43, 689 – 713.

[28] Powell, C.J., Jablonski, A. (2017) NIST Electron Inelastic-mean-free-path Database 71. Version 1.1. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology. <https://www.nist.gov/publications/nist-electron-inelastic-mean-free-path-database-71-version-11>

[29] Henderson, M.A. (2002) The Interaction of Water with Solid Surfaces: Fundamental Aspects Revisited. *Surface Science Reports*, 46, 1 – 308.

[30] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. and Bomben, K.D. (1992) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. In: Chastain, J., Ed., Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, 261.