

НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.4:669.25

DOI:10.34759/vst-2020-4-241-249

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА МЕТОДОМ ВОДОРОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Нгуен Т.Х.^{1*}, Нгуен В.М.^{2**}, Ле Х.Н.^{2***}, Нгуен Х.^{2****}

¹ Государственный технический университет имени Ле Куй Дона,
Ханой, 100000, Вьетнам

² Технологический институт,
Ханой, 100000, Вьетнам

* e-mail: httru7@yandex.ru

** e-mail: chinhnhan88@gmail.com

*** e-mail: lehaininh2003@yahoo.com

**** e-mail: nguyenhuynh1586@gmail.com

Статья поступила в редакцию 21.08.2020

Проведено исследование кинетики процесса получения нанопорошка (НП) металлического кобальта методом водородного восстановления неизотермических условиях. Установлено, что процесс неизотермического водородного восстановления НП Co(OH)_2 протекает в интервале температур от 180 до 310 °C с максимальной скоростью $222,34 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при температуре 280 °C. Энергия активации процесса восстановления НП Co(OH)_2 составила ~45 кДж/моль, что говорит о смешанном режиме реагирования. Установлено, что восстановление гидроксида Co(OH)_2 при температуре 280 °C позволяет ускорить процесс при обеспечении необходимых свойств продукта.

Ключевые слова: кинетика, нанопорошок кобальта, водородное восстановление, неизотермические условия, дифференциально-разностный метод.

Введение

В настоящее время материалы на основе кобальта, в частности наноматериалы, нашли широкое практическое применение в разных областях науки, техники и промышленности. Около 80% Со расходуется на получение сверхтвердых, жаропрочных, инструментальных и износостойких сплавов, которые используются в машино-

строениях, особенно в авиационной и космической технике, ракетостроении, электротехнической и атомной промышленности. В частности, особый научный и практический интерес представляют получение и применение НП металлического кобальта с заданными свойствами, которые определяются, прежде всего, морфологией и дисперсностью частиц [1–9]. Получение НП Со осущес-

ствляется различными способами, большинство которых характеризуется рядом недостатков, таких, как пониженная производительность, высокие затраты энергии [10–13].

Химико-металлургический метод, который включает в себя этапы химического осаждения кислородсодержащих соединений металлов и водородного восстановления полученных соединений, представляет собой высокоэффективный метод с точки зрения экономии энергии, возможности утилизации промышленных отходов в качестве исходного сырья и возможности регулировать размерные характеристики наночастиц (НЧ) металлов в ходе их получения [7, 14–16].

Большим недостатком получения НП металлов методом водородного восстановления является низкая производительность в связи с низкой скоростью процесса водородного восстановления в условии выдержки при низких температурах. В то же время чрезмерное увеличение температуры восстановления не рекомендуется, поскольку это приводит к интенсивному протеканию процессов агрегации и спекания НЧ и, соответственно, к формированию частиц размером вне нанометрового диапазона [15, 16].

Изучение кинетики процессов получения НП металлов восстановлением их прекурсоров для определения оптимальных временно-температурных параметров при гарантировании необходимых свойств полученных продуктов представляет собой весьма важную задачу как с научной, так и с практической точки зрения.

Целью данной работы явилось изучение кинетические характеристики процесса получения НП Со водородным восстановлением его гидроксидного соединения при неизотермических условиях, а также исследование свойств полученных продуктов восстановления.

Материал и методики эксперимента

НП металлического кобальта был получен из НП гидроксида Co(OH)_2 путем прямого водородного восстановления. До этого гидроксидное соединение Co(OH)_2 синтезировали методом химического осаждения из водных растворов нитрата кобальта $\text{Co(NO}_3)_2$ (10 мас. %) и щелочи NaOH (10 мас. %) в условиях непрерывного перемешивания, контроля температуры $T = 20^\circ\text{C}$ и величины кислотности $\text{pH} = 9$.

Реакция осаждения гидроксида представляется следующим образом:



Кислотность pH смеси растворов регистрировали с помощью pH -метра «Mettler Toledo MP 230», точность которого составляет 0,03. Температуру проведения осаждения контролировали с использованием термостата «Lauda E 300».

Отмыкание синтезированного осадка Co(OH)_2 выполняли дистиллированной водой с помощью воронки Бюхнера. Полная отчистка осадка от ионов соли нитрата достигнута, когда величина pH воды над осадком равна 7. После этого полученный осадок сушили при 40°C в течение двух суток.

Высушенный Co(OH)_2 измельчался в мельнице-ступке «Fritsch Pulverisette 2», затем подвергался водородному восстановлению в неизотермических условиях с помощью термоанализатора SDT Q600 (США). Процесс получения НП Со из НП Co(OH)_2 восстановлением проводили в режиме линейного нагрева со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур от 25 до 500°C . Химическая реакция восстановления представлена следующим образом:



При изучении кинетики восстановления степень превращения α (д.е.) (отношение массы прореагированного вещества к его общей массе в исходном образце) рассчитывалась по формуле

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot \frac{M_{\text{Co(OH)}_2}}{2 \cdot M_{\text{OH}^-}} = 2,732 \cdot \frac{m_0 - m_t}{m_0}, \quad (3)$$

где m_0 — исходная масса навески образца Co(OH)_2 , г; m_t — масса образца через время t , г; $M_{\text{Co(OH)}_2}$ — молярная масса Co(OH)_2 ; M_{OH^-} — молярная масса группы OH^- .

Кинетические параметры процесса получения НП кобальта водородным восстановлением его гидроксида в неизотермических условиях рассчитывали разностно-дифференциальным методом по модели Фримена—Кэрола, применяя данные термогравиметрического анализа (ТГА) и уравнение неизотермической кинетики [17, 18], которое можно представить следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{b} (1 - \alpha)^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

где α — степень превращения, д.е.; T — температура, К; A — постоянный множитель, с^{-1} ; b — скорость нагрева, К/с; E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); n — порядок реакции.

Чаще всего уравнение (4) применяется в логарифмической форме:

$$\ln\left(b \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right)_T = \ln A + n \ln(1 - \alpha)_T - \frac{E_a}{RT}. \quad (5)$$

Из (5) можно записать дифференциальную разность следующим образом:

$$\frac{\Delta \ln(b \cdot \frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \ln(1 - \alpha)} = n - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1 - \alpha)}. \quad (6)$$

Тогда в координатах

$$Y = \frac{\Delta \ln(b \cdot \frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \ln(1 - \alpha)}; \quad X = \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1 - \alpha)}$$

тангенс угла наклона прямой (6) будет пропорционален величине E_a , а ее пересечение с осью ординат позволяет определить значение n .

Фазовый состав и структуру образцов исходного гидроксидного соединения и продукта восстановления исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре «Дифрей-401» (Россия), используя CrK_α -излучение.

Удельная поверхность $S_{уд}$ образцов определялась методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) по низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора NOVA 1200e (США). Средний размер частиц порошков D_{cp} (м) рассчитывали по данным измерения величины $S_{уд}$, применяя формулу

$$D_{cp} = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд}}, \quad (7)$$

где ρ — плотность материала, $\text{кг}/\text{м}^3$.

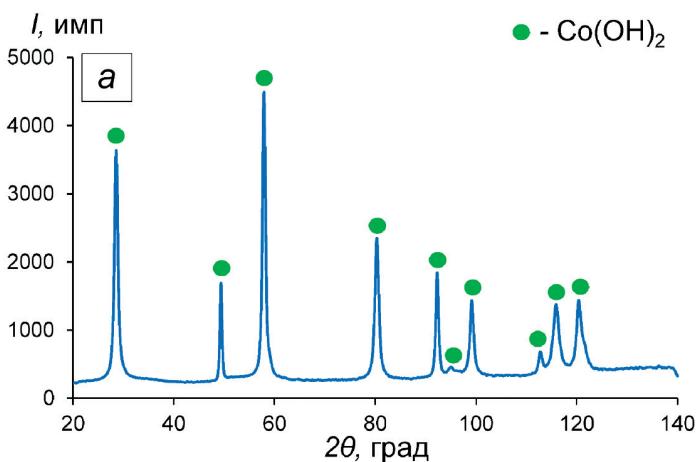


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и СЭМ-изображение (б) образца НП исходного Co(OH)_2

Морфология и размерные характеристики НЧ образцов были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3B (Чехия) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB OMEGA (Германия).

Обсуждение результатов исследования

Результаты РФА и СЭМ для образца НП исходного гидроксида Co(OH)_2 приведены на рис. 1.

Результат РФА (рис. 1, а) выявил, что исследуемый образец является однофазным, содержащим только гидроксидную фазу Co(OH)_2 и обладает кристаллической структурой. Анализ СЭМ-изображения (рис. 1, б) показал, что НЧ Co(OH)_2 в основном обладают игольчатой формой, склонны к образованию крупных агрегатов шаровидной формы. Удельная поверхность НП Co(OH)_2 составляет $31,7 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно, значение среднего размера полученных наночастиц $D_{cp} = 53 \text{ нм}$.

Результат ТГА для процесса получения НП Со из НП Co(OH)_2 водородным восстановлением в условии линейного нагрева со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ показывает, что общий процесс происходит в два этапа (рис. 2). Первый этап в интервале температур 180 — 265°C представляет собой процесс термического разложения гидроксида Co(OH)_2 на оксид кобальта (II) CoO по реакции



максимальная удельная скорость которого зафиксирована при температуре 248°C и составила $97,28 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. На втором этапе при температурах от 265 до 310°C протекает восстановление CoO до Со, максимальная удельная скорость процесса наблюдалась при 280°C и составила $222,34 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Из полученных ТГА-данных применение формулы (3) позволяет вычислить значения степени превращения α при разных температурах восстановления и, следовательно, построить зависимость $\alpha(T)$ в основном интервале температур протекания общего процесса получения НП Со из его гидроксидного соединения Co(OH)_2 водородным восстановлением (рис. 3).

Из графика зависимости $\alpha(T)$ (рис. 3), на основе дифференциально-разностного метода по модели Фримена—Кэрола были рассчитаны кинетические параметры (см. таблицу) при восстановлении НП Co(OH)_2 в неизотермических условиях.

Энергия активации E_a процесса водородного восстановления НП Co(OH)_2 в неизотермических условиях была определена по углу наклона прямой (6) в системе координат $X-Y$ (рис. 4).

Расчет показывает, что E_a процесса водородного восстановления НП Co(OH)_2 оценивалась в ~ 45 кДж/моль. Сравнением рассчитанной величины E_a с предельными значениями в литературе можно подтвердить, что процесс восстановления НП Co(OH)_2 протекает в смешанном режиме реагирования [19, 20]. В этом случае кинетика общего процесса восстановления НП Co(OH)_2 лимитируется как кинетикой химической реакции,

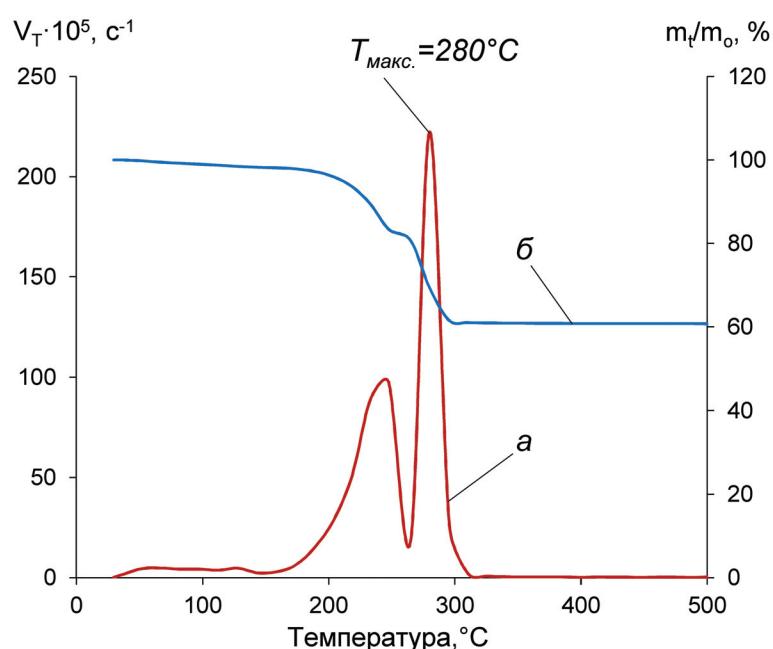


Рис. 2. ТГ-кривые водородного восстановления образца НП Co(OH)_2 : a – скорость изменения массы; b – изменение массы

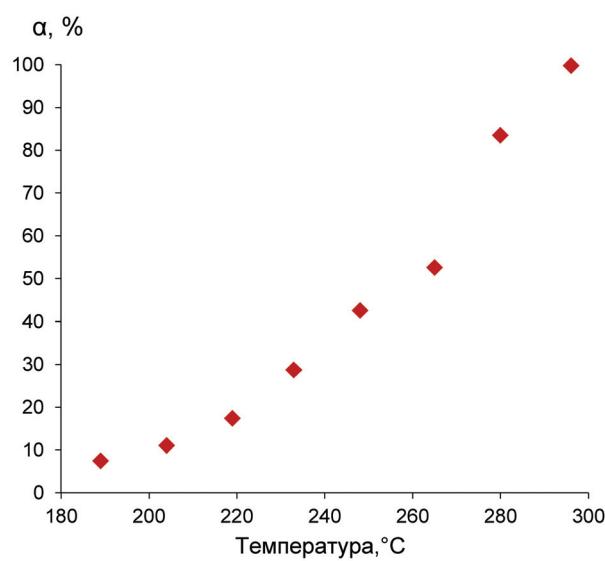


Рис. 3. Зависимость $\alpha(T)$ при восстановлении НП Co(OH)_2

Расчет параметров уравнения неизотермической кинетики при восстановлении НП Со(OH)₂

T, °C	α, д.е.	b, K/c	da/dT	ln(1-α)	1/T, K ⁻¹	ln(b·da/dT)	X	Y
189	0,075	0,25	177,397	-0,078	0,002165	3,8702	0,001741	-10,513
204	0,111		257,338	-0,117	0,002096	4,2813	0,000865	-6,036
219	0,174		373,303	-0,191	0,002033	4,7272	0,000382	-3,357
233	0,287		528,260	-0,338	0,001976	5,2217	0,000262	-2,711
248	0,426		766,312	-0,556	0,001919	5,8112	0,000318	-3,209
265	0,526		1168,165	-0,747	0,001859	6,4236	0,000048	-1,352
280	0,835		1694,579	-1,803	0,001808	7,8517	0,000011	-1,088
296	0,998		2519,937	-6,292	0,001757	12,7381	—	—

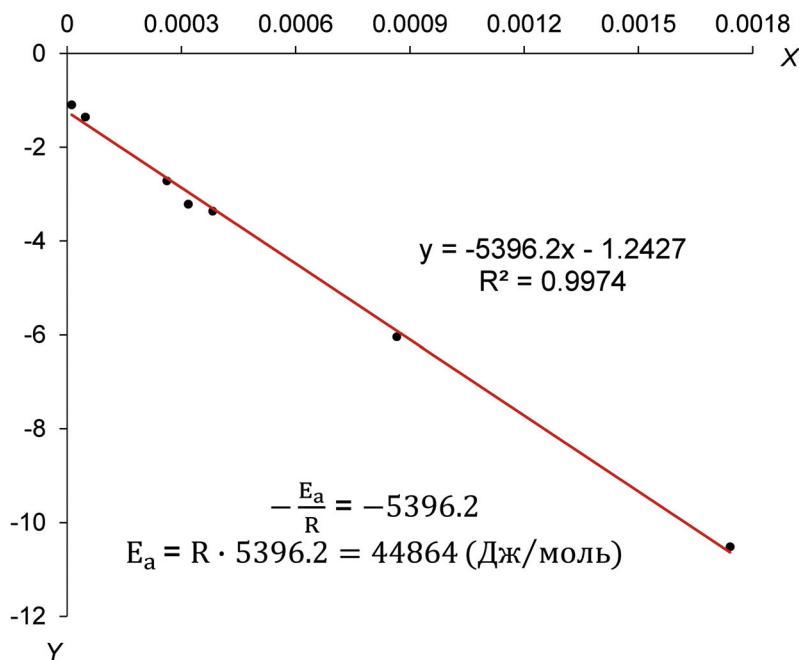


Рис. 4. Расчет энергии активации процесса получения НП Со неизотермическим водородным восстановлением его гидроксидного соединения

так и кинетикой диффузии. Соответственно, целесообразным путем ускорения процесса является повышение температуры либо устранение диффузионного слоя продукта восстановления путем интенсивного перемешивания.

Как отмечено выше, температура максимальной скорости процесса получения НП Со водородным восстановлением его гидроксида Со(OH)₂ составила 280 °C. Тем не менее восстановление при данной температуре может приводить к интенсивному протеканию процессов агрегирования и спекания образуемых частиц металлического кобальта, что ухудшает качество продукта НП Со.

В следующей части работы исследовали свойства НП Со, полученного при температуре максимальной скорости водородного восстановления T = 280 °C, выдержка была 15 мин (рис. 5).

Результат РФА продукта восстановления (рис. 5, a) выявил, что исследуемый образец является однофазным, состоящим только из частиц металлического кобальта с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой.

Анализ СЭМ и ПЭМ фотографий (рис. 5, б, в) образца продукта восстановления показывает, что НЧ Со главным образом имеют сферическую форму с нанометровым размером (порядка десят-

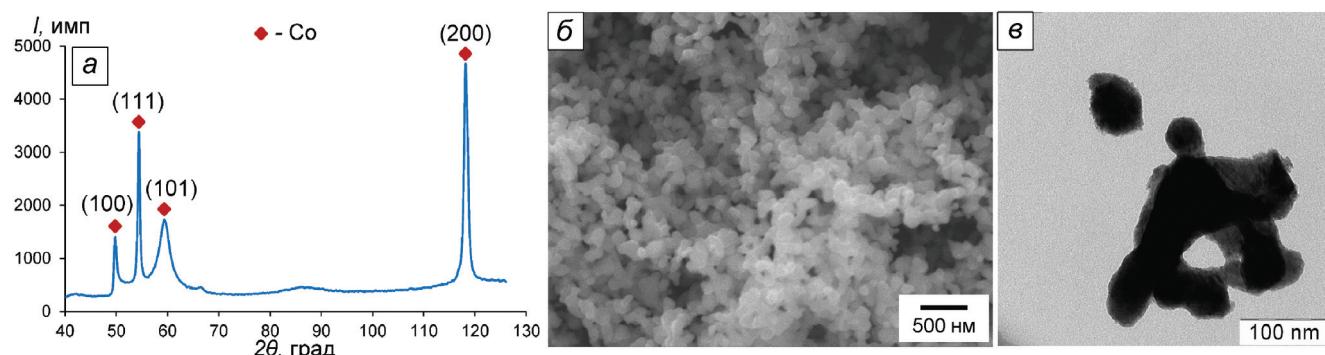


Рис. 5. Рентгенограмма (а) и СЭМ (б) и ПЭМ-изображения (в) НП Со при восстановлении в 280 °С

ков нанометров). При этом полученные НЧ Со находятся в спеченном состоянии, каждая из них соединена с несколькими соседними частицами перешейками. Результаты измерения удельной поверхности НП Со хорошо согласуются с результатами микроскопического анализа. Удельная поверхность $S_{уд}$ исследуемого образца составила $11,6 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует среднему размеру НЧ кобальта $D_{ср} = 58 \text{ нм}$.

Таким образом, на основе анализа кинетики и изучения свойств продуктов восстановления можно сделать вывод, что проведение восстановления НП Со(OH)₂ при температуре 280 °С позволяет как ускорить процесс, так и обеспечить необходимые свойства полученного НП Со.

Выводы

Установлено, что процесс неизотермического водородного восстановления НП Со(OH)₂ протекает в интервале температур от 180 до 310 °С с максимальной удельной скоростью $222,34 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при температуре 280 °С.

Энергия активации процесса восстановления НП Со(OH)₂ при неизотермических условиях составила ~45 кДж/моль, что свидетельствует о смешанном режиме реагирования. В данном режиме целесообразным путем ускорения процесса является повышение температуры либо устранение диффузионного слоя продукта восстановления путем интенсивного перемешивания.

Установлено, что восстановление НП Со(OH)₂ при температуре 280 °С позволяет как ускорить процесс, так и обеспечить необходимые свойства полученного продукта. НЧ металлического кобальта в основном обладают сферической формой с нанометровым размером (порядка десятков нанометров) и находятся в спеченном состоянии, каждая из них соединена с несколькими соседними частицами перешейками.

Библиографический список

1. Айдемир Т., Голубева Н.Д., Шершнева И.Н., Кыдрадиева К.А., Джардималиева Г.И. Получение, строение и магнитные свойства нанокомпозитов, получаемых термическим разложением Fe(III)Co(II)-сокристаллизатных комплексов // Вестник Московского авиационного института. 2019. Т. 26. № 2. С. 219–228.
2. Климов В.Г. Применение лазерной импульсной наплавки при разработке технологии восстановления рабочих лопаток турбины газотурбинного двигателя // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т. 24. № 1. С. 170–179.
3. Bhushan B. (ed). Springer Handbook of Nanotechnology. 4th edition. — Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2017. — 1500 p.
4. Шевцов Д.А., Турченко И.С. Однообмоточные дроссели насыщения в авиационных источниках вторичного электропитания // Вестник Московского авиационного института. 2013. Т. 20. № 3. С. 145–153.
5. Zeng M., Liu Y., Zhao F., Nie K., Han N., Wang X., Huang W., Song X., Zhong J., Li Y. Metallic Cobalt Nanoparticles Encapsulated in Nitrogen-Enriched Graphene Shells: Its Bifunctional Electrocatalysis and Application in Zinc-Air Batteries // Advanced Functional Materials. 2016. Vol. 26(24), pp. 4397–4404. DOI: 10.1002/adfm.201600636
6. Nguyen V.M., Khanna R., Konyukhov Y., Nguyen T.H., Burmistrov I., Levina V., Golov I., Karunakaran G. Spark Plasma Sintering of Cobalt Powders in Conjunction with High Energy Mechanical Treatment and Nanomodification // Processes. 2020. Vol. 8(5), p. 627. DOI: 10.3390/pr8050627
7. Лапсина П.В., Додонов В.Г., Пугачев В.М., Кагакин Е.И. Получение ультрадисперсного кобальта восстановлением кристаллического карбоната кобальта // Вестник Кемеровского государственного университета. 2012. Т. 4. № 1. С. 267–271.
8. Wang Y., Nie Y., Ding W., Chen S.G., Xiong K., Qi X.Q., Zhang Y., Wang J., Wei Z.D. Unification of catalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions: highly dispersive Co nanoparticles encapsulated inside Co and nitrogen co-doped carbon // Chemical

- Communications. 2015. Vol. 51(43), pp. 8942-8945. DOI: 10.1039/C5CC02400E
9. Farkas B., Santos-Carballal D., Cadi-Essadek A., De Leeuw N.H. A DFT+U study of the oxidation of cobalt nanoparticles: Implications for biomedical applications // Materialia. 2019. Vol. 7, p. 100381. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100381
 10. Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., Kalaskar M.G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2019. Vol. 53, p. 101174. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174
 11. Yanilkin V.V., Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Salnikov V.V. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 168, pp. 82-88. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.214
 12. Ansari S.M., Bhor R.D., Pai K.R., Sen D., Mazumder S., Ghosh K., Kolekar Y.D., Ramana C.V. Cobalt nanoparticles for biomedical applications: Facile synthesis, physicochemical characterization, cytotoxicity behavior and biocompatibility // Applied Surface Science. 2017. Vol. 414, pp. 171-187. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.002
 13. Seong G., Takami S., Arita T., Minami K., Hojo D., Yavari A.R., Adschari T. Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis // The Journal of Supercritical Fluids. 2011. Vol. 60, pp. 113-120. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.05.003
 14. Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of Reduction of γ -Fe₂O₃ Nanopowder with Hydrogen under Power Mechanical Treatment in an Electromagnetic Field // Inorganic Materials: Applied Research. 2019. Vol. 10(3), pp. 706-712. DOI: 10.1134/S2075113319030171
 15. Ryzhonkov D.I., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M. Kinetic Regularities and Mechanisms of Hydrogen Reduction of Nanosized Oxide Materials in Thin Layers // Nanotechnologies in Russia. 2017. Vol. 12(11-12), pp. 620-626. DOI: 10.1134/S1995078017060076
 16. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1989. — 392 с.
 17. Чижиков Д.М., Ростовцев С.Т. Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов. — М.: Наука, 1972. — 183 с.
 18. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел / Пер. с англ. В.Б. Охотникова, А.П. Чупахина. — М.: Мир, 1983. — 360 с.
 19. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. — Томск: Издательство ТПУ, 2008. — 280 с.
 20. Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. — Weinheim: VCH. 1995. — 700 p.

KINETICS OF COBALT NANOPOWDER OBTAINING PROCESS BY HYDROGEN-REDUCTION METHOD UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

Nguyen Tien Hiep^{1*}, Nguyen Van Minh^{2}, Le Hai Ninh^{2***}, Nguyen Huynh^{2****}**

¹ Le Quy Don Technical University,
Hanoi, 100000, Vietnam

² Institute of Technology,
Hanoi, 100000, Vietnam

* e-mail: htnru7@yandex.ru

** e-mail: chinhnhan88@gmail.com

*** e-mail: lehaininh2003@yahoo.com

**** e-mail: nguyenhuynh1586@gmail.com

Abstract

The article presents the studies of the process kinetics of obtaining nanopowder of metallic cobalt by hydrogen-reduction method under non-isothermal conditions, as well as properties analysis of the initial material and obtained products. Cobalt nanopowder was being obtained by hydrogen reduction of cobalt hydroxide nanopowder in the linear heating mode at

a rate of 15°C/min within the temperature range from 25 °C to 500 °C. The Co(OH)₂ nanopowder was synthesized in advance by chemical precipitation from aqueous solutions of cobalt nitrate Co(NO₃)₂ (10 wt. %) and alkali NaOH (10 wt. %) under conditions of continuous stirring, control of the $T = 20$ °C temperature and pH = 9 acidity. Kinetic parameters

of the hydrogen reduction process under non-isothermal conditions were calculated by the differential-difference method using the data of thermo-gravimetric analysis and non-isothermal kinetic equation. The phase composition and structure of the samples were analyzed by the X-ray method. The specific surface area and average particle size of the powder samples were determined using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method by the low-temperature adsorption of nitrogen. The morphology and size of the nanoparticles were studied by scanning and transmission electron microscopy. It has been established that the process of non-isothermal hydrogen reduction of Co(OH)_2 nanopowder occurs within the temperature range from 180 °C to 310 °C with a maximum rate $222.34 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ at a temperature of 280 °C. The dependence of the degree of conversion on epy temperature during the Co(OH)_2 reduction process has been determined in the form of a mathematical function $y = 0,0756 \cdot e^{0,0248x}$. The value of activation energy for the Co(OH)_2 nanopowder reduction process was found to be ~45 kJ/mol, which indicates a mixed reaction mode. It was revealed that the Co(OH)_2 hydroxide reduction at a temperature of 280 °C allowed to accelerating the process while ensuring the required properties of the product. The obtained metallic cobalt nanoparticles have a spherical shape with a nanometer size (about tens of nanometers) and are in a sintered state. Each of them herewith is connected to several neighboring particles by isthmuses.

Keywords: kinetics, cobalt nanopowder, hydrogen-reduction, non-isothermal condition, difference-differential method.

References

- Aydemir T., Golubeva N.D., Shershneva I.N., Kydralieva K.A., Dzhardimalieva G.I. Formation, structure and magnetic properties of nanocomposites obtained by Fe(III)Co(II) cocrystallized complexes thermal decomposition. *Aerospace MAI Journal*, 2019, vol. 26, no. 2, pp. 219-228.
- Klimov V.G. Implementing laser pulse buildup for GTE turbine rotor blades reconditioning process design development. *Aerospace MAI Journal*, 2017, vol. 24, no. 1, pp. 170-179.
- Bhushan B. (ed). *Springer Handbook of Nanotechnology*. 4th edition, Berlin, Springer-Verlag Heidelberg, 2017, 1500 p.
- Shevtsov D.A., Turchenko I.S. Single-winding saturable inductors in airborne secondary power supplies. *Aerospace MAI Journal*, 2013, vol. 20, no. 3, pp. 145-153.
- Zeng M., Liu Y., Zhao F., Nie K., Han N., Wang X., Huang W., Song X., Zhong J., Li Y. Metallic Cobalt Nanoparticles Encapsulated in Nitrogen-Enriched Graphene Shells: Its Bifunctional Electrocatalysis and Application in Zinc-Air Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2016, vol. 26(24), pp. 4397-4404. DOI: 10.1002/adfm.201600636
- Nguyen V.M., Khanna R., Konyukhov Y., Nguyen T.H., Burmistrov I., Levina V., Golov I., Karunakaran G. Spark Plasma Sintering of Cobalt Powders in Conjunction with High Energy Mechanical Treatment and Nanomodification. *Processes*, 2020, vol. 8(5), p. 627. DOI: 10.3390/pr8050627
- Lapsina P.V., Dodonov V.G., Pugachev V.M., Kagakin E.I. Poluchenie ul'tradispersnogo kobal'ta vosstanovleniem kristallicheskogo karbonata kobal'ta. *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 267-271.
- Wang Y., Nie Y., Ding W., Chen S.G., Xiong K., Qi X.Q., Zhang Y., Wang J., Wei Z.D. Unification of catalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions: highly dispersive Co nanoparticles encapsulated inside Co and nitrogen co-doped carbon. *Chemical Communications*, 2015, vol. 51(43), pp. 8942-8945. DOI: 10.1039/C5CC02400E
- Farkas B., Santos-Carballal D., Cadi-Essadek A., De Leeuw N.H. A DFT+U study of the oxidation of cobalt nanoparticles: Implications for biomedical applications. *Materialia*, 2019, vol. 7, 100381. DOI: 10.1016/j.mtla.2019.100381
- Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., Kalaskar M.G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2019, vol. 53, p. 101174. DOI: 10.1016/j.jddst.2019.101174
- Yanilkin V.V., Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Salnikov V.V. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 168, pp. 82-88. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.214
- Ansari S.M., Bhor R.D., Pai K.R., Sen D., Mazumder S., Ghosh K., Kolekar Y.D., Ramana C.V. Cobalt nanoparticles for biomedical applications: Facile synthesis, physicochemical characterization, cytotoxicity behavior and biocompatibility. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 414, pp. 171-187. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.002
- Seong G., Takami S., Arita T., Minami K., Hojo D., Yavari A.R., Adschariri T. Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2011, vol. 60, pp. 113-120. DOI: 10.1016/j.supflu.2011.05.003
- Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of Reduction of $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanopowder with Hydrogen under Power Mechanical Treatment in an Electromagnetic Field. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, vol. 10(3), pp. 706-712. DOI: 10.1134/S2075113319030171

15. Ryzhonkov D.I., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M. Kinetic Regularities and Mechanisms of Hydrogen Reduction of Nanosized Oxide Materials in Thin Layers. *Nanotechnologies in Russia*, 2017, vol. 12(11-12), pp. 620-626. DOI: 10.1134/S1995078017060076
16. Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* (Theory of metallurgical processes), Moscow, Metallurgiya, 1989, 392 p.
17. Chizhikov D.M., Rostovtsev S.T. *Termodinamika i kinetika protsessov vosstanovleniya metallov* (Thermodynamics and kinetics of metal recovery processes), Moscow, Nauka, 1972, 183 p.
18. Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. *Comprehensive chemical kinetics. Vol. 22. Reactions in the solid state*. Amsterdam etc., 1980, 339 p.
19. Kolpakova N.A., Romanenko S.V., Kolpakov V.A. *Sbornik zadach po khimicheskoi kinetike* (Collection of problems on chemical kinetics), Tomsk, TPU, 2008, 280 p.
20. Schmalzried H. *Chemical Kinetics of Solids*. Weinheim, VCH, 1995, 700 p.

Редакторы *М.С. Винниченко, Е.В. Дмитриева, Е.Л. Мочина*
Художественное оформление *В.И. Володиной, И.В. Романовой*
Компьютерная верстка *О.Г. Лавровой*

Сдано в набор 11.09.2020. Подписано в печать .2020.
Бумага офсетная. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 115 экз. Заказ /.

Издательство МАИ
(МАИ), Волоколамское ш., д. 4, Москва, А-80, ГСП-3 125993
Типография Издательства МАИ
(МАИ), Волоколамское ш., д. 4, Москва, А-80, ГСП-3 125993