

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА ВОДОРОДНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2021 г. Тиен Хиеп Нгуен

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва, Россия

Государственный технический университет (ГТУ) им. Ле Куй Дона, г. Ханой, Вьетнам

Статья поступила в редакцию 07.09.20 г., доработана 15.10.20 г., подписана в печать 19.10.20 г.

Аннотация: Проведено изучение кинетики процесса получения нанопорошка металлического кобальта водородным восстановлением нанопорошка $\text{Co}(\text{OH})_2$ при изотермических условиях. Нанопорошок $\text{Co}(\text{OH})_2$ заранее получали химическим осаждением из водных растворов нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (10 мас.%) и щелочи NaOH (10 мас.%) при комнатной температуре, $\text{pH} = 9$ и непрерывном перемешивании. Процесс водородного восстановления нанопорошка $\text{Co}(\text{OH})_2$ при изотермических условиях проводили в трубчатой печи в интервале температур от 270 до 310 °С. Исследование кристаллической структуры и состава порошков выполняли методом рентгенофазового анализа. Удельную поверхность образцов измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Средний размер частиц порошков рассчитывали по данным измерения величины удельной поверхности. Размерные характеристики и морфологию частиц изучали на просвечивающем (ПЭМ) и сканирующем (СЭМ) электронных микроскопах. Расчет кинетических параметров процесса водородного восстановления $\text{Co}(\text{OH})_2$ при изотермических условиях проводили с помощью модели Грея–Веддингтона и уравнения Аррениуса. Установлено, что константа скорости восстановления при температуре 310 °С примерно в 1,93 раза больше, чем в случае 270 °С, — соответственно за 40 мин восстановления процесс ускоряется в 1,58 раза. Энергия активации процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением $\text{Co}(\text{OH})_2$ равна ~40 кДж/моль, что свидетельствует о смешанном режиме реагирования. Показано, что наночастицы кобальта, полученные водородным восстановлением его гидроксида при температуре 280 °С, представляют собой агрегаты частиц равноосной формы, размер которых достигает 100 нм, отдельные частицы соединены с несколькими соседними частицами контактными перешейками.

Ключевые слова: кинетика, нанопорошок кобальта, водородное восстановление, изотермические условия, степень превращения, константа скорости, энергия активации.

Тиен Хиеп Нгуен — аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр., 4), лектор ГТУ им. Ле Куй Дона (100000, Вьетнам, г. Ханой).
E-mail: httru7@yandex.ru.

Для цитирования: Тиен Хиеп Нгуен. Исследование кинетики процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением в изотермических условиях. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. № 1. С. 49–56.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56.

Study on the kinetics of process for obtaining cobalt nanopowder by hydrogen reduction under isothermal conditions

Tien Hiep Nguyen

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Le Quy Don Technical University, Hanoi, Vietnam

Received 07.09.2020, revised 15.10.2020, accepted for publication 19.10.2020

Abstract: The kinetics of metallic cobalt nanopowder synthesizing by hydrogen reduction from $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanopowder under isothermal conditions were studied. $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanopowder was prepared in advance by chemical deposition from aqueous solutions of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ cobalt nitrate (10 wt.%) and NaOH alkali (10 wt.%) at room temperature, $\text{pH} = 9$ under continuous stirring. The hydrogen reduction of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanopowder under isothermal conditions was carried out in a tube furnace in the temperature range from 270 to 310 °C. The crystal structure and composition of powders was studied by X-ray phase analysis. The specific surface area of samples was measured using the BET method by low-temperature nitrogen adsorption. The average particle size of powders was determined by the measured specific surface area. Particles

size characteristics and morphology were investigated by transmission and scanning electron microscopes. Kinetic parameters of $\text{Co}(\text{OH})_2$ hydrogen reduction under isothermal conditions were calculated using the Gray–Weddington model and Arrhenius equation. It was found that the rate constant of reduction at $t = 310^\circ\text{C}$ is approximately 1.93 times higher than at 270°C , so the process accelerates by 1.58 times for 40 min of reduction. The activation energy of cobalt nanopowder synthesizing from $\text{Co}(\text{OH})_2$ by hydrogen reduction is $\sim 40\text{ kJ/mol}$, which indicates a mixed reaction mode. It was shown that cobalt nanoparticles obtained by the hydrogen reduction of its hydroxide at 280°C are aggregates of equiaxed particles up to 100 nm in size where individual particles are connected to several neighboring particles by contact isthmuses.

Keywords: kinetics, cobalt nanopowder, hydrogen reduction, isothermal conditions, reduction degree, rate constant, activation energy.

Tien Hiep Nguyen – postgraduate student of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials of National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskiy pr., 4), lecturer of Le Quy Don Technical University (100000, Vietnam, Hanoi). E-mail: htnru7@yandex.ru.

For citation: Tien Hiep Nguyen. Study on the kinetics of process for obtaining cobalt nanopowder by hydrogen reduction under isothermal conditions. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 1. P. 49–56 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56.

Введение

В настоящее время материалы на основе кобальта, в частности наноматериалы, находят все более широкое практическое применение в разных областях науки, техники и промышленности [1–4]. Особый научный и практический интерес представляют получение и применение нанопорошка (НП) металлического Co с заданными свойствами, которые определяются, прежде всего, морфологией и дисперсностью частиц [5–8]. Получение НП кобальта осуществляется различными способами, большинство из которых характеризуются такими недостатками, как пониженная производительность и высокие затраты энергии [9–15].

Химико-металлургический метод получения НП металлов, который включает процессы химического осаждения кислородсодержащих соединений металлов и водородного восстановления полученных соединений, высокоэффективен с точки зрения экономии энергии, возможности утилизации промышленных отходов в качестве исходных сырья и регулирования размерных характеристик наночастиц (НЧ) металлов в ходе их получения [13, 15–18]. Его большим недостатком является низкая производительность в связи с малой скоростью процесса водородного восстановления в условиях 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, формированию частиц размером вне нанометрового диапазона [19–21].

Поэтому изучение кинетики процессов получения нанопорошка Co для поиска путей их ускорения, а также установления рациональных тем-

пературно-временных режимов является важной научно-практической задачей.

В связи с вышеизложенным цель настоящей работы — получение нанопорошка кобальта, исследование свойств исходных и конечных продуктов, а также изучение кинетических характеристик процесса получения НП кобальта водородным восстановлением его гидроксида в изотермических условиях.

Материалы и методики эксперимента

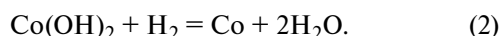
Для получения нанопорошка Co использовали НП гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$, синтезированный химическим осаждением из водных растворов нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (10 мас.%) и щелочи NaOH (10 мас.%) при комнатной температуре, $\text{pH} = 9$ и непрерывном перемешивании. Получение гидроксида кобальта проходит по реакции



Контроль pH осуществляли pH-метром «Эксперт-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва), погрешность измерений составляла $\pm 0,03$. С помощью воронки Бюхнера полученный осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$ промывали до полной отмывки ионов растворенной соли, которую контролировали по pH раствора над осадком. Далее осадок сушили при температуре $t = 40^\circ\text{C}$ в течение 48 ч, а затем высушенный гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ измельчали с помощью лабораторной мельницы «Fritsch Pulverisette 2» (Германия). Полученный нанопорошок $\text{Co}(\text{OH})_2$ использовали для дальнейшего исследования.

Изучение кинетики процесса восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ проводили в трубчатой печи SNOL

0,2/1250 (AB «UMEGA», Литва) в атмосфере водорода при различных температурах. В ходе процесса протекала следующая реакция:



Источником водорода служил генератор водорода САМ-1 (НКТБ «РЕГНАТИС», г. Москва), относительная влажность полученного водорода не превышала 1 %. Для предотвращения возгорания на воздухе полученных порошков после восстановления проводили пассивацию их поверхности жидким азотом.

Степень превращения α (доли ед.) — отношение количества реагента, который вступил в реакцию, к его исходному количеству — рассчитывали по формуле

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

где m_0 — исходная масса навески образца, кг; m_τ — масса образца через время τ , кг; M — молярная масса вещества.

Кинетика процессов получения НП Со водородным восстановлением была изучена с помощью модели «сокращающейся сферы» Грея—Веддингтона [22]. Использование этой модели позволяет рассчитать константы скорости процесса по формуле

$$k\tau = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}, \quad (4)$$

где k — константа скорости, с^{-1} ; τ — время протекания реакции, с.

Расчет энергии активации (E_a , Дж/моль) проводили по экспериментальным данным, полученным в изотермических условиях, с помощью уравнения Аррениуса:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A, \quad (5)$$

где A — константа, называемая предэкспоненциальным множителем; T — температура, К; R — газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Фазовый состав порошковых образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» (ЗАО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении при комнатной температуре.

Величину удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{кг}$) образцов измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США). Средний размер

частиц порошков вычисляли по данным измерений величины $S_{\text{уд}}$:

$$D_{\text{ср}} = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (6)$$

где ρ — пикнометрическая плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; $D_{\text{ср}}$ — средний размер частиц, м.

Размер и форму наночастиц полученных порошков исследовали на сканирующем (СЭМ) и просвечивающем (ПЭМ) электронных микроскопах — соответственно «Tescan Vega 3B» (Tescan, Чехия) и LEO 912 AB OMEGA (ПЭМ) (Carl Zeiss, Германия).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты РФА и СЭМ-изображений для образца НП исходного гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2$ приведены на рис. 1.

Установлено (см. рис. 1, а), что исследуемый образец является однофазным, содержащим только гидроксидную фазу $\text{Co}(\text{OH})_2$. Анализ СЭМ-изображений (рис. 1, б и в) показал, что частицы $\text{Co}(\text{OH})_2$ представляют собой пластины равноосной формы, которые склонны к образованию крупных агрегатов шаровидной формы. Удельная поверхность НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ составляет $31,7 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно средний размер полученных наночастиц — $D_{\text{ср}} = 53 \text{ нм}$.

С целью исследования кинетических параметров процесса восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ в изотермических условиях были получены зависимости степени превращения (α) от времени (τ) при различных температурах (рис. 2): $t = 270, 280, 290, 300$ и 310°C , которые находятся в интервале интенсивного протекания процесса восстановления, согласно ТГ-данным работы [6].

Из рис. 2 видно, что процесс восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ начинает сильно ускоряться в интервале температур от 280 до 310°C . При $t = 310^\circ\text{C}$ за 40 мин восстановления значение α составило 79% , что примерно более чем в $1,58$ раза выше, чем при $t = 270^\circ\text{C}$ (за то же время).

Результаты расчета по уравнению (4) констант скорости (k) процесса водородного восстановления нанопорошка $\text{Co}(\text{OH})_2$ при разных температурах представлены на рис. 3.

Величину константы скорости $k(t)$ находят по тангенсу угла наклона прямой, проходящей через экспериментальные точки. В таблице приведены

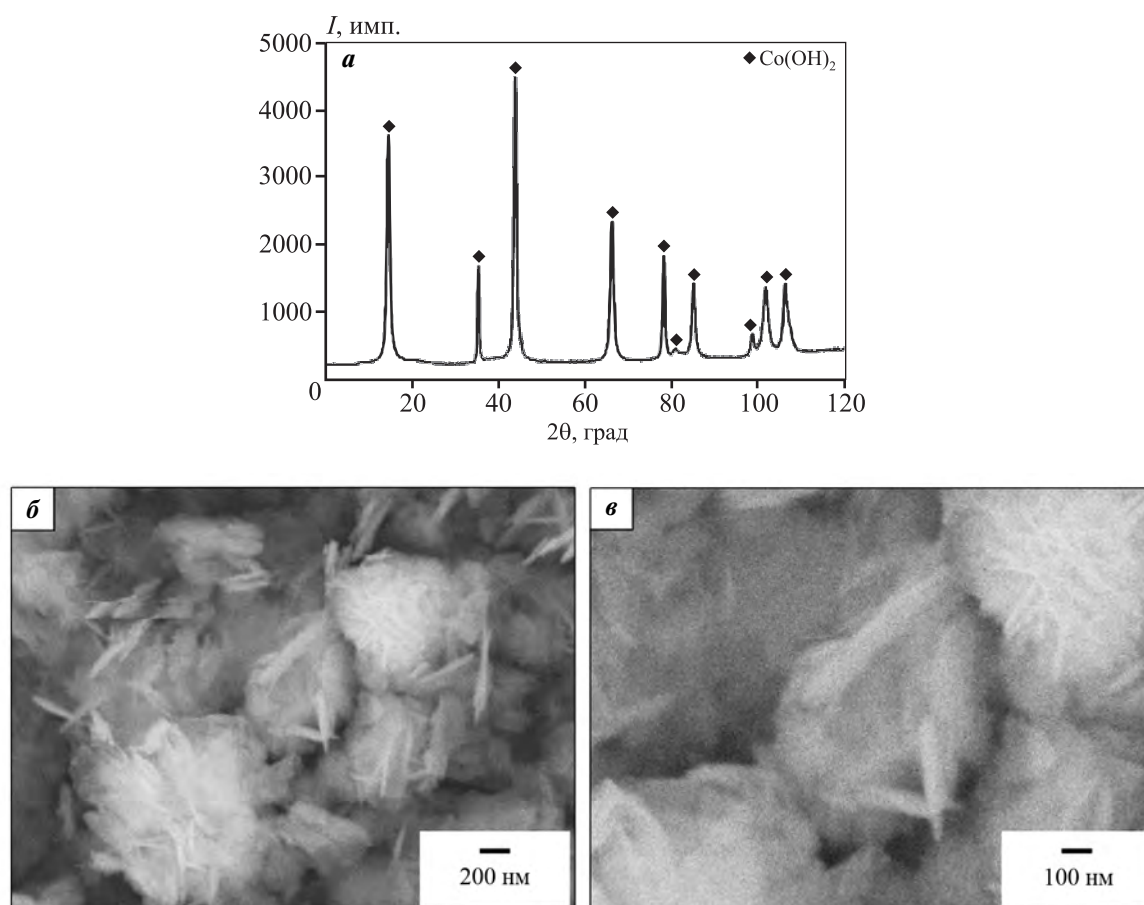


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и СЭМ-изображения (б, в) образца нанопорошка исходного $\text{Co}(\text{OH})_2$

Fig. 1. X-ray pattern (a) and SEM images (b, c) of the initial $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanopowder sample

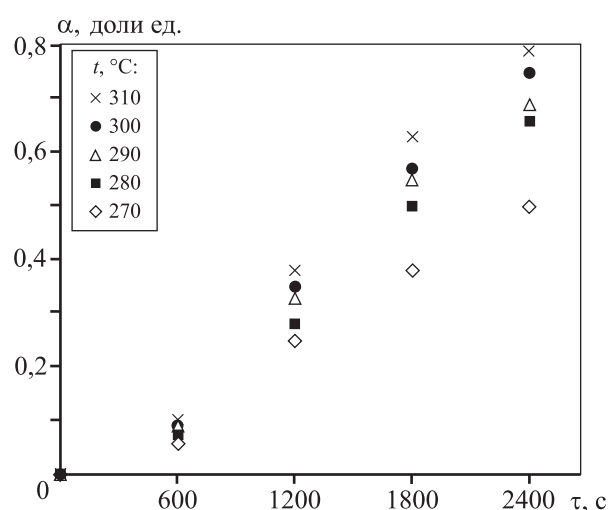


Рис. 2. Зависимость степени превращения (α) от времени восстановления (τ) при различных температурах

Fig. 2. Dependence of (α) reduction degree on (τ) reduction time at different temperatures

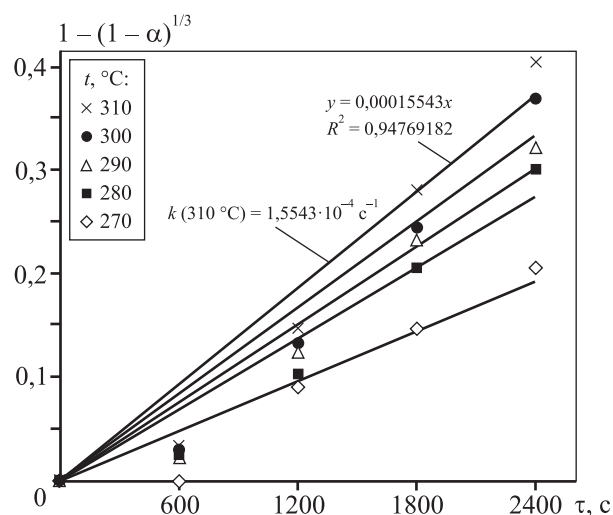


Рис. 3. Расчет констант скорости процесса водородного восстановления нанопорошка $\text{Co}(\text{OH})_2$ при различных температурах

Fig. 3. Calculation of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanopowder hydrogen reduction rate constants at different temperatures

рассчитанные значения степени превращения (α) и константы скорости (k) при различных температурах восстановления.

Из данных таблицы видно, что константа скорости восстановления при $t = 310^\circ\text{C}$ в $\sim 1,93$ раза выше значения, полученного при $t = 270^\circ\text{C}$, — соответственно за 40 мин восстановления процесс ускоряется в 1,58 раза (см. рис. 2).

Для определения энергии активации (E_a) процесса восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ в изотермических условиях были построены графики зависимости логарифма константы скорости от обратной температуры (рис. 4) по уравнению Аррениуса (5).

Значения степени превращения α и константы скорости k

Reduction degree α and k rate constant values

τ , мин	α , доли ед., при t , $^\circ\text{C}$				
	270	280	290	300	310
10	0,06	0,08	0,07	0,09	0,10
20	0,25	0,28	0,33	0,35	0,38
30	0,38	0,50	0,55	0,57	0,63
40	0,50	0,66	0,69	0,75	0,79
$k \cdot 10^4$, с^{-1}					
	0,8056	1,1455	1,2599	1,3968	1,5543

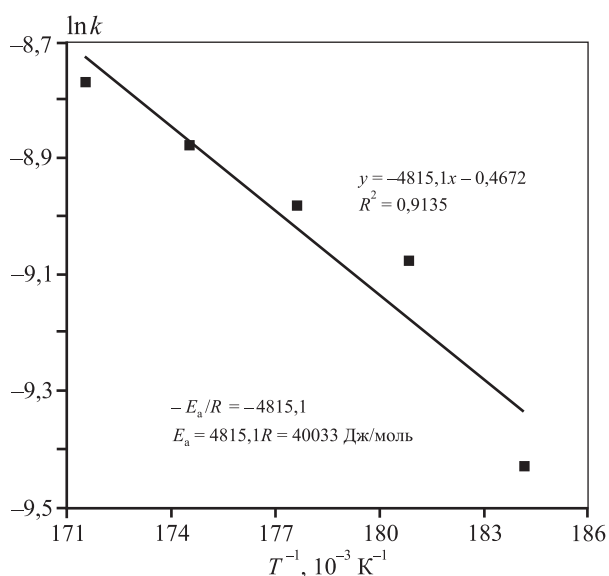


Рис. 4. Расчет энергии активации в координатах уравнения Аррениуса

Fig. 4. Activation energy calculation in Arrhenius equation coordinates

Величина E_a процесса водородного восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$, вычисленная по данным рис. 4, составила ~ 40 кДж/моль. Сравнением рассчитанной E_a с ее предельными значениями, приведенными в литературе [23], можно подтвердить, что процесс протекает в смешанном режиме реагирования. В этом случае кинетика общего процесса восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ лимитируется как кинетикой химической реакции, так и кинетикой диффузии — соответственно, целесообразным путем ускорения процесса является повышение температуры либо устранение диффузионного слоя продукта восстановления путем интенсивного перемешивания. Тем не менее восстановление при высоких температурах может приводить к интенсивному протеканию процессов агрегирования и спекания образуемых частиц металлического кобальта, что ухудшает качество продукта НП Co . Поэтому для проведения процесса водородного восстановления была выбрана температура, соответствующая максимальной удельной скорости восстановления — $t = 280^\circ\text{C}$ [6].

В следующей части работы были исследованы свойства полученного нанопорошка при восстановлении НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ при $t = 280^\circ\text{C}$ и времени выдержки 3 ч (рис. 5).

В результате РФА продукта восстановления (рис. 5, а) установлено, что исследуемый образец является однофазным, состоящим только из частиц металлического кобальта с ГПУ кристаллической решеткой.

Анализ ПЭМ- и СЭМ-изображений (рис. 5, б и в) показал, что восстановленные нанопорошки кобальта представляют собой агрегаты частиц равноосной формы, размер которых достигает 100 нм. На СЭМ-фотографиях хорошо заметно, что отдельные частицы соединены с несколькими соседними частицами контактными перешейками. Результаты измерения удельной поверхности НП Co хорошо согласуются с результатами микроскопического анализа. Удельная поверхность исследуемого образца составила $S_{\text{уд}} = 9,8 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует величине среднего размера наночастиц кобальта $D_{\text{ср}} = 69 \text{ нм}$. Установлено, что в ходе восстановления процессы спекания и агрегирования образованных металлических НЧ приводят к значительному уменьшению величины $S_{\text{уд}}$ конечного продукта по сравнению с исходным материалом (от $31,7 \text{ м}^2/\text{г}$ у НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ до $9,8 \text{ м}^2/\text{г}$ у НП Co).

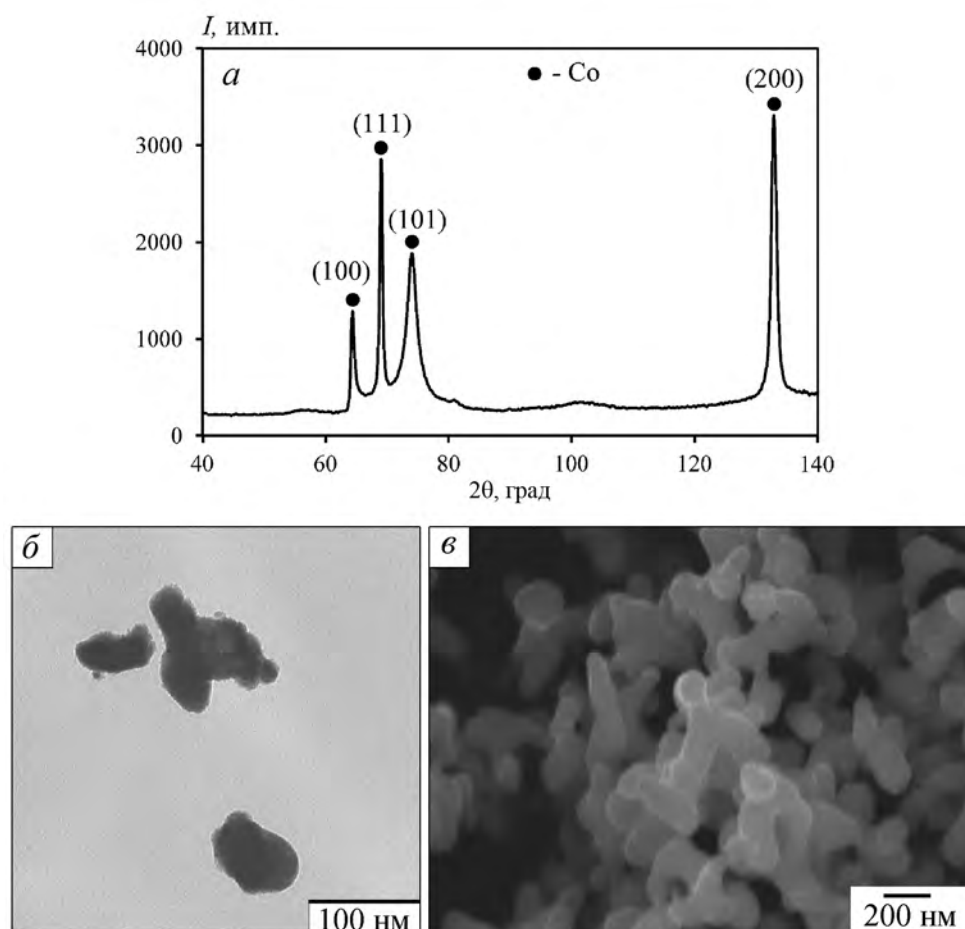


Рис. 5. Рентгенограмма (*а*), ПЭМ (*б*) и СЭМ (*в*) изображения продукта восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ при $t = 280^\circ\text{C}$

Fig. 5. X-ray pattern (*a*), TEM (*b*) and SEM (*v*) images of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanopowder reduction product at $t = 280^\circ\text{C}$

Заключение

Изучены кинетические характеристики процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением его гидроксида в изотермических условиях при температурах от 270 до 310°C . Установлено, что константа скорости восстановления при $t = 310^\circ\text{C}$ в $\sim 1,93$ раза больше, чем при $t = 270^\circ\text{C}$, а следовательно, за 40 мин восстановления процесс ускорится в 1,58 раза.

Величина энергии активации процесса восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ составила ~ 40 кДж/моль, что свидетельствует о смешанном режиме реагирования. В этом случае кинетика общего процесса восстановления НП $\text{Co}(\text{OH})_2$ лимитируется как кинетикой химической реакции, так и кинетикой диффузии, поэтому целесообразным путем ускорения процесса является либо повышение температуры, либо устранение диффузионного слоя

продукта восстановления путем интенсивного перемешивания.

Выявлено, что нанопорошки кобальта, полученные водородным восстановлением его гидроксида при $t = 280^\circ\text{C}$, представляют собой агрегаты частиц равноосной формы, размер которых достигает 100 нм. При этом хорошо заметно, что отдельные частицы соединены с несколькими соседними частицами контактными перешейками.

Литература/References

1. Bhushan B. (Ed.). Springer handbook of nanotechnology. 4th ed. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 2017.
2. Чернышова О.В., Канагатов Д.К., Дробот Д.В. Получение никель-кобальтового концентрата при переработке ренийсодержащего жаропрочного сплава. Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. No. 6. С. 42—48.

- Chernyshova O.V., Kanagatov D.K., Drobot D.V. Nickel-cobalt concentrate production under the processing of rhenium-containing high-temperature alloy. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2016. No. 6. P. 42—48 (In Russ.).
3. 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. *Adv. Funct. Mater.* 2016. Vol. 26 (24). P. 4397—4404.
 4. 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). Art. 627.
 5. Ласпина П.В., Додонов В.Г., Пугачев В.М., Казакин Е.И. Получение ультрадисперсного кобальта восстановлением кристаллического карбоната кобальта. *Вестн. Кемеров. гос. ун-та*. 2012. Т. 4. No. 1. С. 267—271. Lapsina P.V., Dodonov V.G., Pugachev V.M., Kagakin E.I. Obtaining ultrafine cobalt by reduction of crystalline cobalt carbonate. *Vestnik Kemerovskogo gosudarstvennogo universiteta*. 2012. Vol. 4. No. 1. P. 267—271 (In Russ.).
 6. Kolesnikov E., Levina V., Godymchuk A., Kuznetsov D., Polushin N. Synthesis of cobalt nanopowder using surfactants of different nature. *Adv. Mater. Res.* 2015. Vol. 1085. P. 7—11.
 7. 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. *ChemComm.* 2015. Vol. 51 (43). P. 8942—8945.
 8. Farkaš 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. Art. 100381.
 9. 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. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53. Art. 101174.
 10. Yanilkin V.V., Nasretdinova G.R., Osin Y.N., Salnikov V.V. Anthracene mediated electrochemical synthesis of metallic cobalt nanoparticles in solution. *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 168. P. 82—88.
 11. 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. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 414. P. 171—187.
 12. Seong G., Takami S., Arita T., Minami K., Hojo D., Yavari A.R., Adschiri T. Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis. *J. Supercrit. Fluids*. 2011. Vol. 60. P. 113—120.
 13. Нгуен Т.Х., Конюхов Ю.В., Нгуен В.М., Левина В.В., Карпенков Д.Ю. Магнитные свойства нанопорошков Fe, Co, Ni, полученных химико-металлургическим методом. *Тезисы XXII Междунар. конф. по постоянным магнитам* (Суздаль, 23—27 сент. 2019). М.: Изд. дом «Графит», 2019. С. 104—105. Nguyen T.H., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Levina V.V., Karpenkov D.Yu. Magnetic properties of Fe, Co, Ni nanopowders produced by chemical-metallurgy method. In: *Theses of XXII-th Intern. conf. on permanent magnets* (Suzdal, 23—27 Sept. 2019). Moscow: Grafit, 2019. P. 104—105 (In Russ.).
 14. Нгуен В.М., Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И. Исследование влияния электромагнитного поля и энергомеханической обработки на процесс получения наноразмерных порошков металлического кобальта восстановлением водородом. *Изв. вузов. Черн. металлургия*. 2018. Т. 61. No. 2. С. 96—101. Nguyen V.M., Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I. Investigation of the influence of the electromagnetic field and energy-mechanical treatment on the process of obtaining nanosized powders of metallic cobalt by hydrogen reduction. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018. Vol. 61. No. 2. P. 96—101 (In Russ.).
 15. Нгуен Т.Х., Нгуен В.М. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 22-28. Nguyen T.H., Nguyen V.M. The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 22—28 (In Russ.).
 16. Колесников А.С. Термодинамическое моделирование восстановления кремния, железа и отгонки цинка, свинца в системах цинкопигментовая руда—углерод. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2014. No. 5. С. 11—15. Kolesnikov A.S. Thermodynamic simulation of silicon, iron reduction and rundown of zinc, lead in systems of zinc-limonite ore-carbon. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2014. No. 5. P. 11—15 (In Russ.).

17. Шуров Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П., Ковров В.А., Суздальцев А.В. О механизме восстановления оксидов в расплавах хлорида кальция. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2015. No. 2. С. 14—19.
Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Yu.P., Kovrov V.A., Suzdal'tsev A.V. Reduction mechanism of oxides in calcium chloride melts. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2015. No. 2. P. 14—19 (In Russ.).
18. Лямкин С.А., Селиванов Е.Н., Семенова Н.С. Расчет скорости восстановления меди, никеля и кобальта из оксидных расплавов монооксидом углерода. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2014. No. 2. С. 26—29.
Lyamkin S.A., Selivanov E.N., Semyonova N.S. Calculation of copper, nickel, and cobalt reduction rate with carbon monoxide out of oxide melts. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2014. No. 2. P. 26-29. (In Russ.).
19. Конюхов Ю.В., Нгуен В.М., Рыжонков Д.И. Кинетические закономерности процессов водородного восстановления нанопорошка α -Fe₂O₃ при энергомеханической обработке в электромагнитном поле. *Физика и химия обраб. материалов*. 2018. No. 1. С. 66—74.
Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of reduction of α -Fe₂O₃ nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10 (3). P. 706—712.
20. Ryzhonkov D.I., Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M. Kinetic regularities and mechanisms of hydrogen reduction of nanosized oxide materials in thin layers. *Nanotechnol. Russia*. 2017. Vol. 12 (11—12). P. 620—626.
21. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1989.
Ryzhonkov D.I., Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V. Theory of metallurgical processes. Moscow: Metallurgiya, 1989 (In Russ.).
22. Колпакова Н.А., Романенко С.В., Колпаков В.А. Сборник задач по химической кинетике. Томск: Издательство ТПУ, 2008.
Kolpakova N.A., Romanenko S.V., Kolpakov V.A. Colletion of problems in chemical kinetics. Tomsk: Izd-vo TPU, 2008 (In Russ.).
23. *Schmalzried H.* Chemical Kinetics of Solids. Weinheim: VCH, 1995.