

УДК 546.73/546.74/66.046.8

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-15-24>

Научная статья

Research article



Получение металлических порошков никеля и кобальта в автоклавных условиях

Н.В. Белоусова¹, О.В. Белоусов^{1,2}, Р.В. Борисов^{1,2}, А.М. Жижаев², Е.В. Томашевич²

¹ Сибирский федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

² Институт химии и химической технологии СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50/24

✉ Наталья Викторовна Белоусова (netmamba@mail.ru)

Аннотация: Представлены результаты исследований восстановления дисперсных металлических порошков кобальта и никеля из аммиачно-щелочных водных растворов их солей в гидротермальных автоклавных условиях. Оработана унифицированная, экологически безопасная методика получения этих порошков. В качестве восстановителя применяли гидрат гидразина с 25–50 %-ным избытком от стехиометрического соотношения, который позволяет получать металлические фазы, химически не загрязненные продуктами разложения. В результате экспериментов установлены условия количественного восстановления ионов кобальта (II) и никеля (II) из аммиачно-щелочных водных растворов. Температуру синтеза дисперсных фаз варьировали в диапазоне от 110 до 155 °С. Показано, что в использованных режимах проведения процесс количественно завершается в течение 60 мин. Концентрации металлов в растворах определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что кобальт формируется в ГПУ-, а никель — в ГЦК-решетке, другие фазы, включая рентгеноаморфные, отсутствуют. Установлено, что с ростом температуры гидротермального синтеза от 110 до 155 °С удельная площадь поверхности кобальта увеличивается более чем в 1,5 раза, а порошков никелевой черни — примерно в 2 раза. Сканирующей электронной микроскопией показано, что кобальт формируется в виде пластинчатых частиц латеральным размером около 500 нм и толщиной 50 нм, которые агрегированы во фрактальные структуры. Никель представлен частицами сферической формы, упорядоченными в цепочкоподобные структуры. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что поверхность материалов покрыта окисленными формами. Поверхностная атомная концентрация кобальта (0) составила порядка 2 %, а никеля (0) — около 25 %.

Ключевые слова: никель, кобальт, автоклавы, гидротермальные условия, нанопорошки, поверхность.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект FWES-2021-0014) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Для цитирования: Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Жижаев А.М., Томашевич Е.В. Получение металлических порошков никеля и кобальта в автоклавных условиях. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2023;29(5):15–24.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-15-24>

Production of nickel and cobalt metal powders under autoclave conditions

N.V. Belousova¹, O.V. Belousov^{1,2}, R.V. Borisov^{1,2}, A.M. Zhizhaev², Ye.V. Tomashevich²

¹ Siberian Federal University

79 Svobodnyi Prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia

² Institute of Chemistry and Chemical Technology at the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences —
Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia

✉ Natalia V. Belousova (netmamba@mail.ru)

Abstract: This paper presents the results of studies on the reduction of dispersed cobalt and nickel metal powders from their salts in ammonia-alkaline aqueous solutions under hydrothermal autoclave conditions. A unified and environmentally friendly method for producing

these powders has been developed. Hydrazine hydrate, with a 25–50 % excess of the stoichiometric ratio, was used as a reducing agent. This choice allows for obtaining metal phases that are chemically uncontaminated by decomposition products. The experiments determined the conditions for the quantitative reduction of cobalt (II) and nickel (II) ions from ammonia-alkaline aqueous solutions. The synthesis temperature for the dispersed phases ranged from 110 to 155 °C. It has been demonstrated that under the conditions used, the process is completed quantitatively within 60 min. Metal concentrations in the solutions were determined using atomic absorption spectroscopy. The results of the X-ray phase analysis confirm that cobalt forms in the HCP lattice, while nickel forms in the FCC lattice. No other phases, including X-ray amorphous phases, were observed. It was found that with an increase in the hydrothermal synthesis temperature from 110 to 155 °C, the specific surface area of cobalt increased by more than 1.5 times, and that of nickel black powders increased by approximately 2 times. Scanning electron microscopy revealed that cobalt is formed in the shape of lamellar particles with a lateral size of about 500 nm and a thickness of 50 nm, which aggregate into fractal structures. Nickel is represented by spherical particles arranged in chain-like structures. Using X-ray photoelectron spectroscopy, it was determined that the surface of the materials is covered with oxidized forms. The surface atomic concentration of cobalt (0) was approximately 2 %, while that of nickel (0) was about 25 %.

Keywords: nickel, cobalt, autoclaves, hydrothermal conditions, nanopowders, surface.

Acknowledgments: This research was conducted as part of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the SB RAS (project FWES-2021-0014. The authors also acknowledge the utilization of the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of FRC KSC SB RAS.

For citation: Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Zhizhaev A.M., Tomashevich Ye.V. Production of nickel and cobalt metal powders under autoclave conditions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2023;29(5):15–24. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2023-5-15-24>

Введение

Серьезное внимание к дисперсным материалам на основе цветных металлов обусловлено наличием у них свойств, интересных, прежде всего, с практической точки зрения. Порошки никеля, кобальта и соответствующих сплавов нашли и находят широкое применение во многих важных сферах человеческой деятельности — таких, как металлургия [1], гетерогенный катализ [2; 3], материаловедение [4–6], медицина и биология [7], электронная и электротехническая отрасли [6; 8] и т.д. В работе [9] описано использование магнитных углеродных материалов, содержащих никель и кобальт, для решения экологических задач. Авторы статьи [4] представили информацию о получении устойчивых к коррозии покрытий на основе этих металлов.

Области применения во многом определяют конкретные требования к составу, дисперсности, морфологии и другим важным характеристикам функциональных материалов, в связи с чем активно разрабатываются и совершенствуются методы их получения. Число работ, посвященных этой проблематике, чрезвычайно велико. Классические подходы к получению высокодисперсных порошков никеля и кобальта термическим разложением или воздействием газов-восстановителей, например водородом, хорошо известны [6; 8; 10], но они сопряжены с рядом сложностей и, прежде всего, с трудностью управления дисперсностью порошков из-за возможного спекания материалов, связанного с процессами диффузии. Одной из основных проблем при гетерогенном восстановлении до металлических порошков является под-

держание требуемой температуры. Это связано, вероятно, с тем, что выделившаяся в результате реакции восстановления теплота приводит к локальным перегревам отдельных участков поверхности и, как результат, к спеканию частиц.

Процессы укрупнения в гидротермальных системах могут наблюдаться при более низких температурах, но спонтанного разогрева при этом не происходит, особенно при традиционном конвекционном нагреве [11].

Химическому осаждению дисперсных металлических порошков Ni и Co из водных растворов при воздействии сильных восстановителей посвящен целый ряд работ. В статье [12] показана возможность выделения металлических фаз никеля и кобальта из горячих растворов их солей при помощи гипофосфита натрия. Несколько исследований было посвящено изучению процессов восстановления солей Ni(II) и Co(II) из водных растворов тетрагидридоборатом натрия [13–15]. Однако в этих случаях необходимо принимать во внимание возможность загрязнения металлических порошков продуктами разложения гипофосфита и тетрагидридобората натрия соответственно, что в ряде практических приложений, например в гетерогенном катализе, совершенно недопустимо.

Весьма привлекательно использование в качестве восстановителя гидрата гидразина, так как в данном случае обеспечивается чистота получаемых материалов, и неудивительно, что в литературе периодически встречаются примеры применения этого реагента для получения дисперсных металлических порошков, включая никель и кобальт [16–19].

В работе [19] показано, что при восстановлении смесей труднорастворимых карбонатов никеля и кобальта гидратом гидразина при температурах 80–95 °С формируются нанокристаллические порошки соответствующих металлов.

Использование гидрометаллургических процессов в открытых системах, несмотря на простоту их проведения, сопряжено с рядом сложностей, в числе которых неэффективное применение реагентов и загрязнение окружающей среды. Разработка экологически безопасных и эффективных подходов к получению дисперсных материалов на основе цветных металлов с требуемыми структурными характеристиками и, как следствие, свойствами является актуальной задачей, решение которой можно получить с использованием автоклавных технологий [17; 18].

Цель настоящего исследования — отработка унифицированной, экологически безопасной методики получения дисперсных металлических порошков кобальта и никеля и изучение структурных характеристик полученных материалов.

Методика исследований

В данной работе использовали: аммиак водный особой чистоты ОСЧ 23-5 (ГОСТ 24147-80); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ); $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ); гидроксид калия (ХЧ); 64 % $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ХЧ); аргон газообразный — сорт высший. Деионизированная вода была подготовлена с помощью системы очистки «Direct-Q3» (Millipore, США). Эксперименты проводили в лабораторных фторопластовых автоклавах объемом 30–200 см³, конструкция которых описана в работах [17; 20; 21].

Синтез дисперсных магнитных порошков кобальта и никеля осуществляли при температурах от 110 до 155 °С по методике, описанной в работе [17]. Выбор данного температурного диапазона обусловлен тем, что при более низких температурах процессы восстановления заторможены вследствие вероятного образования устойчивых гидразиновых комплексов, а при более высоких — значительно повышается давление в системе.

Навеску $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (или $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) помещали во вкладыш из фторопласта и растворяли в водном растворе гидроксида аммония. Затем добавляли 10 %-ный раствор гидроксида натрия, гидрат гидразина (в избытке 30 % от стехиометрии) и перемешивали. Кислород воздуха удаляли продувкой аргоном, после чего герметизировали автоклав, зажимая в кожухе из нержавеющей стали, и

помещали его в нагретый до требуемой температуры термостат на заданное время (60 мин). Конструкция термостата позволяет осуществлять перемешивание в вертикальной плоскости. После эксперимента автоклав разбирали, жидкую фазу отбирали на анализ, а твердую — многократно промывали дистиллированной водой, сушили при $t = 100$ °С и взвешивали. По остаточной концентрации ионов кобальта или никеля в растворе рассчитывали степень восстановления металлов. Дополнительно сопоставляли полученную массу осадка с расчетной. Превышение массы синтезированного порошка над расчетной было критерием образования окисленных форм металла (оксидных, гидроксидных).

Электронно-микроскопический анализ материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе ТМ4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа «Quantax 70» (Bruker, Германия) в обратно-отраженных электронах (ускоряющее напряжение — 20 кэВ). Электронные микрофотографии высокого разрешения получали на сканирующем электронном микроскопе S5500 (Hitachi, Япония) во вторичных электронах (ускоряющее напряжение — 3 кэВ).

Удельную поверхность порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора ASAP-2420 (Micromeritics, США) при $t = -195,75$ °С с использованием модели БЭТ.

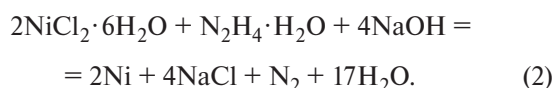
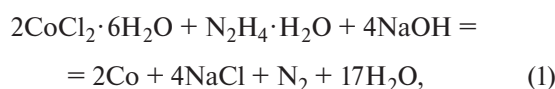
Рентгеновские дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов $2\theta = 15 \div 100^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ на настольном дифрактометре «Proto AXRD» (Proto Manufacturing, Канада) с использованием CuK_α -излучения с накоплением в точке 2 с.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре SPECS (SPECS GmbH — Surface Analysis and Computer Technology, Германия) с полусферическим энергоанализатором PHOIBOS 150 MCD9 (SPECS GmbH) при возбуждении монохроматизированным излучением AlK_α анода рентгеновской трубки (1253,6 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров или 10 эВ для спектров высокого разрешения. Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS. Максимум спектра C 1s (285,0 эВ) углеводородных загрязнений был использован для коррекции электростатической подзарядки. Спектры высокого разрешения после вычитания нелинейного фона по Ширли аппроксимировали дублетами асимметричной Гаусс-Лоренцевской формы.

Содержание ионов никеля и кобальта в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре «AAnalyst-400» (Perkin Elmer, США).

Результаты исследования и их обсуждение

Процесс восстановления солей никеля и кобальта гидратом гидразина, как было показано ранее [17], термодинамически разрешен и может быть представлен следующими уравнениями:



Согласно предположению, выдвинутому в работах [18; 22], восстановление никеля и кобальта протекает через стадию образования гидразиновых комплексов соответствующих металлов, которые достаточно устойчивы при нормальных условиях, и поэтому осаждение до металлического состояния происходит при повышенных температурах.

Несмотря на использование закрытых систем, для количественного протекания процессов (1) и (2) необходим избыток восстановителя порядка 20 % от стехиометрического. Это связано с возможностью протекания процесса окисления восстановителя кислородом, содержащимся в газовой фазе автоклава, ввиду его неполного удаления, а также кислородом, растворенным в жидкой фазе.

Нами установлено, что в аммиачно-щелочных средах восстановление никеля и кобальта при температуре 110 °С завершается в течение 1 ч, в то время как, согласно данным [18], выделения металлического кобальта ниже $t = 120$ °С не происходит.

Установлено, что в гидротермальных условиях в закрытой системе при $t = 110$ °С глубина осаждения металлического кобальта составляет не менее 95 % при 20 %-ном избытке гидрата гидразина от стехиометрического. При 50 %-ном избытке восстановителя концентрация ионов кобальта в растворе после осаждения металлов, согласно атомно-абсорбционной спектроскопии, составляет менее $<0,1$ мг/л.

Аналогичная ситуация характерна и для процесса восстановления хлорида никеля (2). Увеличение температуры синтеза не приводит к количе-

Удельные поверхности порошков никеля и кобальта

Specific surfaces of nickel and cobalt powders

№ образца	Металл	t , °С	$S_{\text{пов}}$, м ² /г
1	Co	110	5,1
2		125	5,8
3		140	6,5
4		155	8,0
5	Ni	110	10,2
6		125	15,1
7		140	21,3
8		155	21,6

ственным изменениям выхода продукта, однако оказывает некоторое влияние на структурные характеристики порошков (см. таблицу). Удельная поверхность кобальта, синтезированного при $t = 155$ °С, практически в 2 раза выше, чем для материала, полученного при $t = 110$ °С. В случае никеля ситуация аналогична: площади поверхности порошков, синтезированных при температурах 110 и 155 °С, отличаются примерно в 2 раза. По всей видимости, данный факт связан с формированием большого числа зародышей при более высокой температуре вследствие увеличения скорости восстановления. Такая ситуация рассмотрена в работе [23] при получении наночастиц благородных металлов для каталитических процессов.

По данным рентгенофазового анализа осадков, материал представлен одной фазой соответствующего металла (рис. 1). На рентгеновских дифрактограммах кобальта присутствуют рефлексы металла (JCPDS 05-0727) в характерной для рассматриваемого температурного диапазона ГПУ-модификации с параметрами $a = 0,25031$ нм и $c = 0,40605$ нм. При этом в работе [18] указано, что из щелочных сред формируется кобальт в метастабильной ГЦК-решетке. Никель, в отличие от кобальта, формируется с ГЦК-решеткой с параметром ячейки $a = 0,35240$ нм. На рентгеновских дифрактограммах присутствуют уширения пиков, одной из причин которых может быть дисперсность материала.

Отметим, что в результате протекания реакций (1) и (2) кобальт и никель образуются в устойчивых в этих температурных диапазонах модификациях — ГПУ и ГЦК соответственно.

Электронно-микроскопические исследования показали, что кобальт при восстановлении образует фрактальные структуры с размерами до

10 мкм (рис. 2). При большем увеличении становится заметно, что фрактальные агломераты состоят из пластинчатых частиц, в том числе и правильной шестиугольной формы, с латеральным размером ~500 нм и толщиной около 50 нм. Согласно рентгеноспектральному анализу (рис. 2), материал состоит из кобальта (94–98 ат.% в разных точках) и кислорода (2–6 ат.%), что может говорить о наличии на поверхности окисленных форм металла, по всей видимости, в аморфном состоянии.

Морфология никеля (рис. 3), согласно данным сканирующей электронной микроскопии, кардинально отличается: частицы имеют форму,

близкую к сферической, и агломерированы в цепочечные структуры. Более детально цепочечная структура становится различима при большем увеличении (рис. 4). Материал представлен, согласно рентгеноспектральному анализу, никелем (97–100 ат.% в разных точках) и незначительным (до 3 ат.%) содержанием кислорода.

Оценить количество окисленных продуктов, образующихся на поверхности металлического никеля и кобальта в слое до ~5 нм, позволяет рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На обзорных рентгеновских фотоэлектронных спектрах (рис. 5, а, б) отчетливо прослеживаются ли-

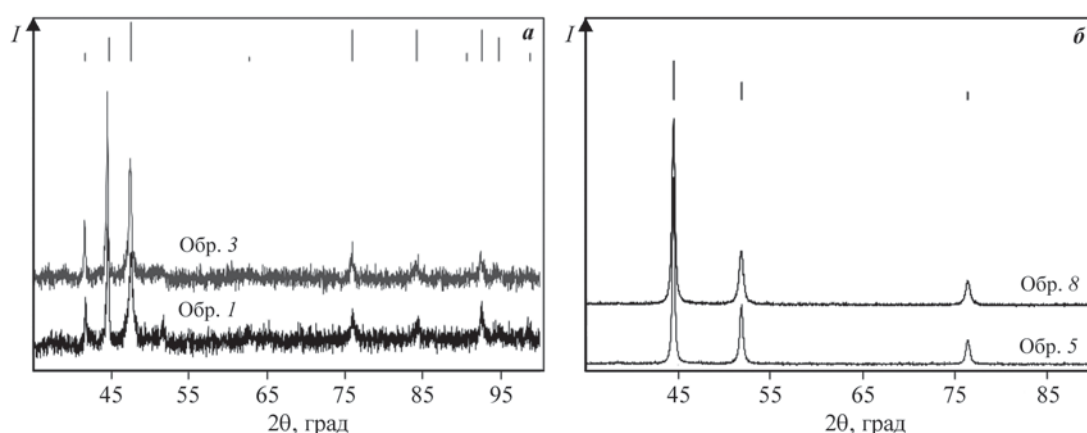


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм порошков кобальта (а) и никеля (б) (см. таблицу)

Сверху показаны штрих-диаграммы кобальта JCPDS 05-0727 (P63/mmc, $a = 0,25031$, $c = 0,40605$ нм) и никеля JCPDS 65-2865 (ГЦК, $a = 0,35240$)

Fig. 1. Fragments of X-ray diffractograms of cobalt (a) and nickel (b) powders (see the table)

The stick diagrams of cobalt JCPDS 05-0727 (P63/mmc, $a = 0.25031$, $c = 0.40605$ nm) and nickel JCPDS 65-2865 (FCC, $a = 0.35240$ nm) are shown above

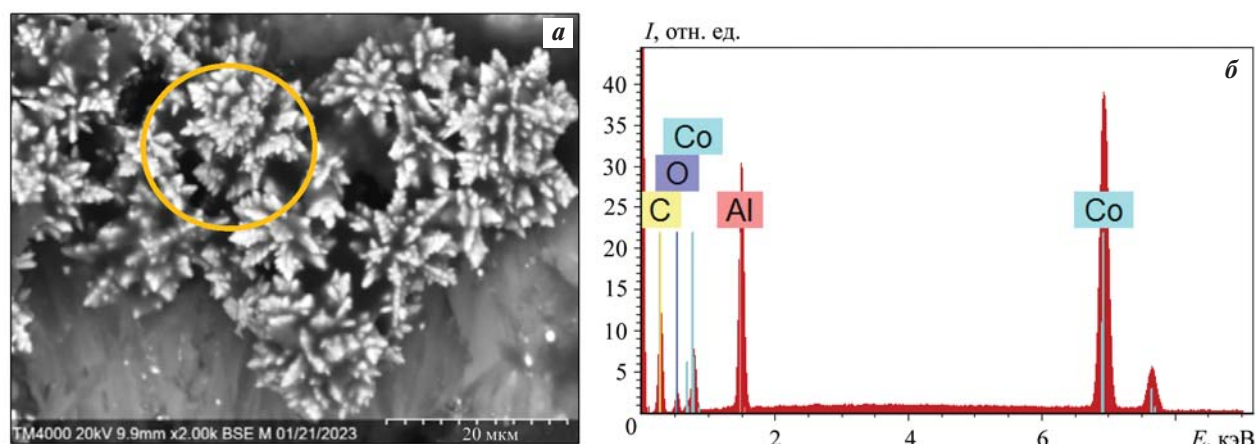


Рис. 2. СЭМ-изображение (а) и энергодисперсионный спектр по отображаемой области (б) для кобальта (обр. 3, см. таблицу)

Fig. 2. SEM image (a) and energy dispersive spectrum for the imaged area (b) for cobalt (specimen 3, see the table)

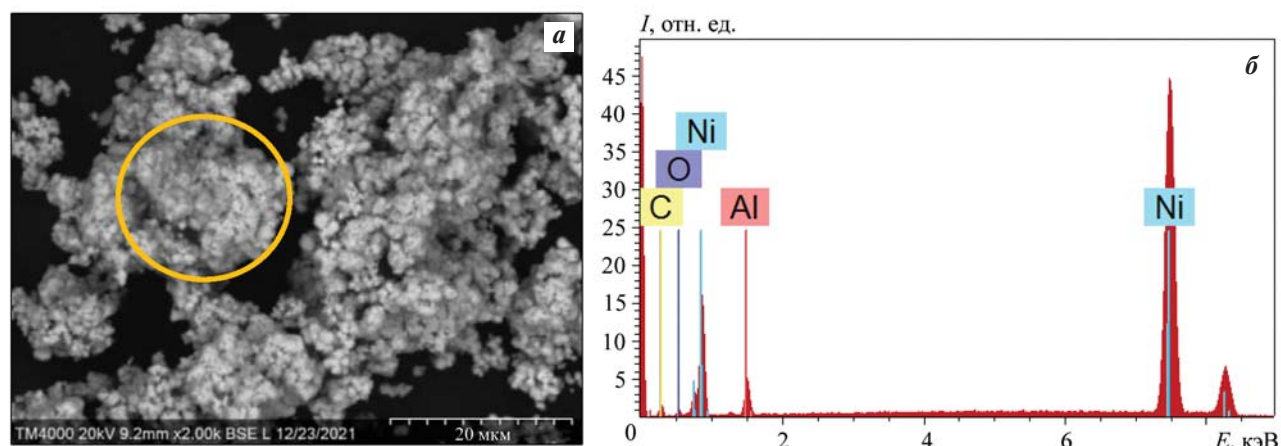


Рис. 3. СЭМ-изображение (а) и энергодисперсионный спектр по отображаемой области (б) для никеля (обр. 7, см. таблицу)

Fig. 3. SEM image (a) and energy dispersive spectrum for the imaged area (b) for nickel (specimen 7, see the table)

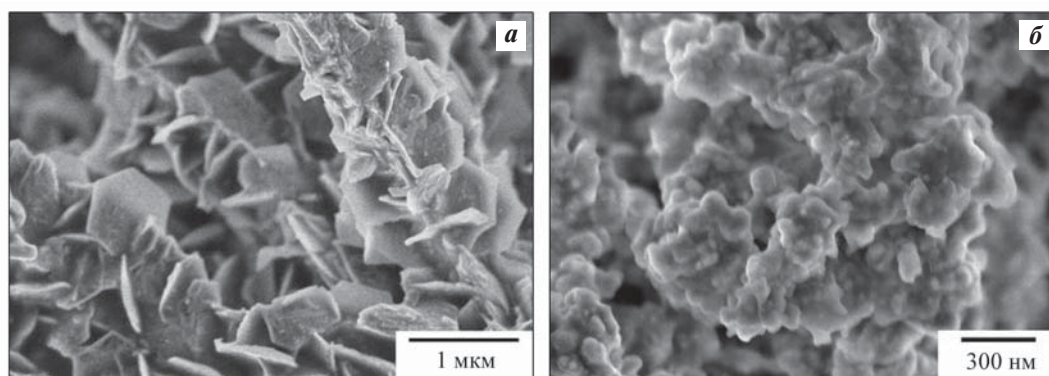


Рис. 4. СЭМ-изображения кобальта (а, обр. 3) и никеля (б, обр. 7)

Fig. 4. SEM image of cobalt (a, specimen 3) and nickel (b, specimen 7)

нии 1S кислорода и углерода, линии 2p кобальта и никеля соответственно. Спектры высокого разрешения были разложены (рис. 5, в) с использованием параметров и формы линий, представленных в работе [24]. При разложении были выделены компоненты с энергиями 780 эВ и более, отвечающие окисленным формам Co(II), и компонента, отвечающая металлическому кобальту (778,1 эВ). Расчеты показали, что на поверхности суммарная доля окисленных форм кобальта составляет около 98 ат.%. Сканированная в узком диапазоне $2p_{3/2}$ линия никеля (рис. 5, г) может быть разложена на 8 компонент [24]. Пик при $E = 852,9$ эВ отвечает металлическому никелю, остальные компоненты соответствуют мультиплетному набору Ni(II)—ОН [25]. Согласно расчетам, доля металлического никеля на поверхности составляет 25 ат.%.

Выводы

1. Отработана унифицированная, экологически безопасная методика получения дисперсных металлических порошков кобальта и никеля.

2. Установлено, что в автоклавных гидротермальных условиях кобальт и никель количественно восстанавливаются из аммиачно-щелочных растворов их солей гидратом гидразина, взятым с 50 %-ным избытком от стехиометрического соотношения.

3. Согласно данным РФА, кобальт формируется в ГПУ-, а никель в ГЦК-решетке, другие фазы не регистрируются.

4. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что поверхность материалов покрыта окисленными формами металлов.

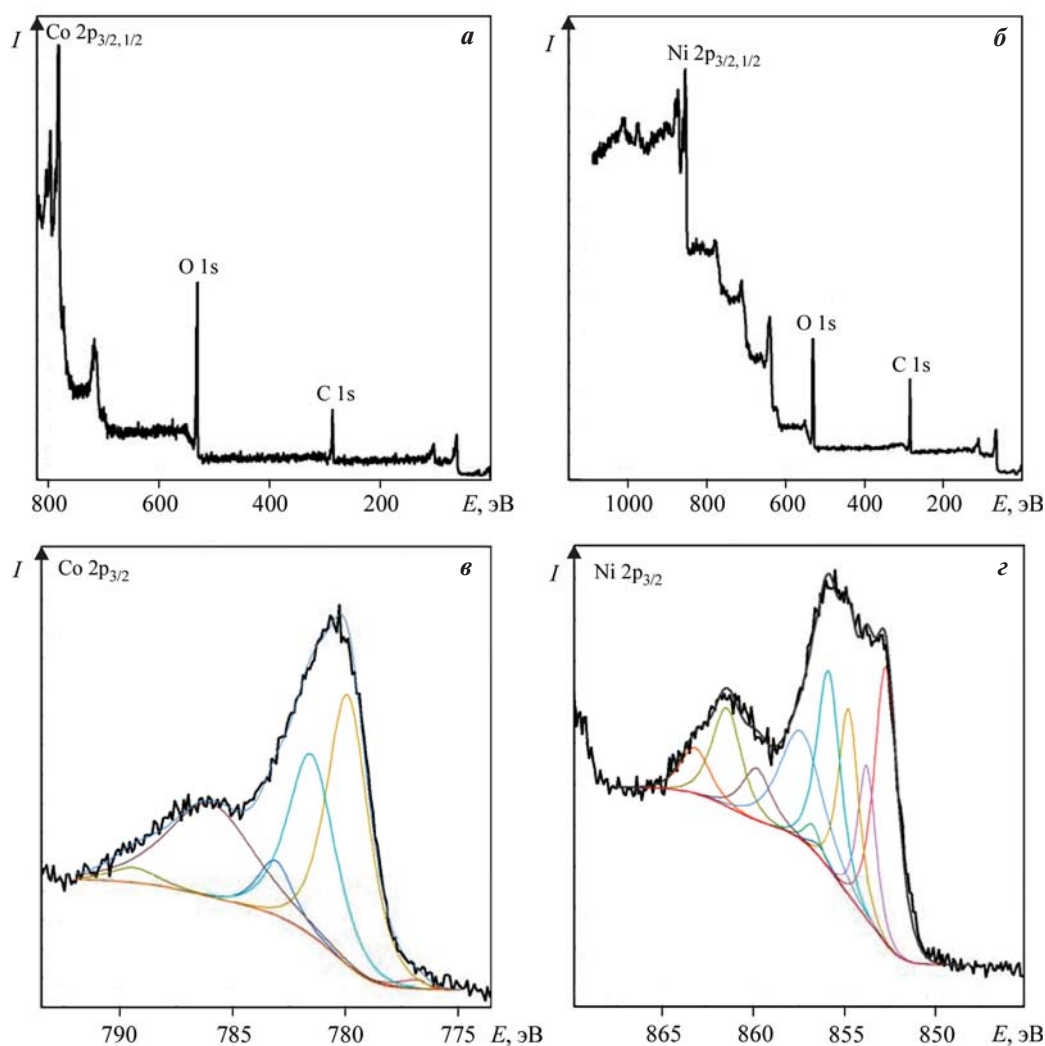


Рис. 5. Рентгеновские фотоэлектронные спектры после травления ионами аргона в течение 3 мин — обзорные для кобальта (а) и никеля (б), а также спектры высокого разрешения линий $\text{Co } 2p_{3/2}$ (в, обр. 3) и $\text{Ni } 2p_{3/2}$ (з, обр. 7)

Fig. 5. X-ray photoelectron spectra after etching with argon ions for 3 min — panoramic spectra for cobalt (a) and nickel (b) and high-resolution spectra of $\text{Co } 2p_{3/2}$ (v, specimen 3) and $\text{Ni } 2p_{3/2}$ (z, specimen 7) lines

5. Установлено, что с ростом температуры от 110 до 150 °С удельная площадь поверхности никеля увеличивается в 2 раза, а кобальта — в 1,6 раза.

Список литературы/References

1. Большакова О.В., Большаков С.В., Белоусова Н.В., Синько А.В. Изучение кинетики процесса цементации меди активным никелевым порошком. *Цветные металлы*. 2018;6:77–83. <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.06.11>
Bolshakova O.V., Bolshakov S.V., Belousova N.V., Siniko A.V. Variations in cementation reactions for different active Ni powders. *Tsvetnye Metally*. 2018;6:77–83. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2018.06.11>
2. Yin W., Alekseeva M.V., Venderbosch R.H., Yakovlev V.A., Heeres H.J. Catalytic hydrotreatment of the pyrolytic sugar and pyrolytic lignin fractions of fast pyrolysis liquids using nickel based catalysts. *Energies*. 2020;13(1):285. <https://doi.org/10.3390/en13010285>
3. Lapidus A.L., Tsapkina M.V., Krylova A.Yu., Tonkonogov B.P. Bimetallic cobalt catalysts for the synthesis of hydrocarbons from CO and H_2 . *Russian Chemical Reviews*. 2005;74(6): 577–58. <https://doi.org/10.1070/RC2005v074n06ABEH0001170>
4. Li W., Hao J., Liu W., Mu S. Electrodeposition of nano Ni–Co alloy with (220) preferred orientation from choline chloride-urea: Electrochemical behavior and nucleation mechanism. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;853(5): 157158. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157158>

5. Gürmen S., Stopić S., Friedrich B. Synthesis of nano-sized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis materials. *Research Bulletin*. 2006;41(10):1882. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.03.006>
6. Khokhlacheva N.M., Lyushinskii A.V., Paderno V.N., Khokhlacheva T.G., Gryunval'd M.P., Bel'chikova M.E. Preparation of the mixtures of ultrafine powders of nickel, cobalt, and copper. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1992;31(7):555–558. <https://doi.org/10.1007/BF00793429>
7. Zakharov Yu.A., Eremenko N.K., Dodonov V.G., Obraztsova I.I., Eremenko A.N. Synthesis and properties of Co/Au and Ni/Au nanoparticles with core/shell structure. *Chemistry for Sustainable Development*. 2015;2:177–182. <https://doi.org/10.15372/KhUR20150212>
8. Huang Z., Liu F., Makuza B., Yu D., Guo X., Tian Q. Metal reclamation from spent lithium-ion battery cathode materials: directional conversion of metals based on hydrogen reduction. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2022;10(2):756–765. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.1c05721>
9. Kang J., Zhang H., Duan X., Sun H., Tan X., Liu S., Wang S. Magnetic Ni–Co alloy encapsulated N-doped carbon nanotubes for catalytic membrane degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*. 2019;362:251–261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.035>
10. Нгуен Т.Х. Исследование кинетики процесса получения нанопорошка кобальта водородным восстановлением в изотермических условиях. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(1):49–56. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56>
Nguyen T.H. Study on the kinetics of process for obtaining cobalt nanopowder by hydrogen reduction under isothermal conditions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2021;27(1):49–56. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-1-49-56>
11. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V., Solovyov L.A., Zhyzhaev A.M., Zharkov S. M., Mikhlin Y.L. Formation of bimetallic Au–Pd and Au–Pt nanoparticles under hydrothermal conditions and microwave irradiation. *Langmuir*. 2011;27:11697–11703. <https://doi.org/10.1021/la202686x>
12. Brenner A., Riddell G.E. Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1947;39:385–395.
13. Zaharov Yu.A., Pugachev V.M., Dodonov V.G., Popova A.N., Kolmykov R.P., Rostovtsev G.A., Vasiljeva O.V., Zyzyukina E.N., Ivanov A.V., Prosvirin I.P. Nanosize powders of transition metals binary systems. *Journal of Physics: Conference Series*. 2012;345:012024. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/345/1/012024>
14. Соловьева А.Ю., Еременко Н.К., Образцова И.И., Еременко А.Н., Губин С.П. Синтез и оптические свойства биметаллических наночастиц ядро–оболочка Fe@Au, Ni@Au. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(4):416–420. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040204>
Solov'eva A.Yu., Eremenko N.K., Obraztsova I.I., Eremenko A.N., Gubin S.P., Synthesis and optical properties of Fe@Au, Ni@Au bimetallic core–shell nanoparticles. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(4):444–448. <https://doi.org/10.1134/S0036023618040204>
15. Zaharov Yu.A., Pugachev V.M., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I., Korchuganova K.A., Russakov D.M., Kolmykov R.P. Influence of Ni@Au nanoparticles' morphology on their magnetic properties. *Journal of Physical Chemistry C*. 2020;124(1):1008–1019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07897>
16. Логутенко О.А., Титков А.И., Воробьев А.Ю., Шундрин И.К., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З. Синтез наночастиц никеля восстановлением его солей модифицированным полиольным методом в присутствии полиакрилатов натрия с различной молекулярной массой. *Журнал общей химии*. 2018;88(2):311–318. <https://doi.org/10.1134/S1070363218020160>
Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'ev A.M., Shundrina I.K., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z. Synthesis of nickel nanoparticles by the reduction of its salts using the modified polyol method in the presence of sodium polyacrylates with various molecular weights. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018;88(2):288–294. <https://doi.org/10.1134/S1070363218020160>
17. Белоусов О.В., Борисов Р.В., Белоусова Н.В., Зеер Г.М., Романченко А.С. Автоклавный синтез высокодисперсных порошков никеля. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(10):1380–1386. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100032>
Belousov O.V., Borisov R.V., Romanchenko A.S., Belousova N.V., Zeer G.M. Autoclave synthesis of finely divided nickel powders. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(10):1463–1468. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100032>
18. Li Y.D., Li L.Q., Liao H.W., Wang H.R. Preparation of pure nickel, cobalt, nickel–cobalt and nickel–copper alloys by hydrothermal reduction. *Journal of Materials Chemistry*. 1999;9:2675–2677. <https://doi.org/10.1039/A904686K>
19. Lapsina P., Popova A., Vladimirov A., Kagakin E., Sachkov V. Effect of synthesis conditions on size characteristics of nickel and cobalt nanostructured powders. *Key Engineering Materials*. 2016;683:181–186. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.181>

20. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В., Акименко А.А. Автоклавное растворение платиновых металлов в солянокислых окислительных средах. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021;27(5):50–57. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-5-50-57>
Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V., Akimenko A.A. Autoclave dissolution of platinum metals in hydrochloric acid oxidizing media. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021;62:668–674. <https://doi.org/10.3103/S1067821221060043>
21. Белоусова Н.В., Белоусов О.В., Борисов Р.В. Растворение порошков металлического иридия в кислых окислительных средах. *Цветные металлы*. 2022;8:40–45. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.08.05>
Belousova N.V., Belousov O.V., Borisov R.V. Dissolution of metallic iridium powders in hydrochloric acid oxidizing media. *Tsvetnye Metally*. 2022;(8):40–45. (In Russ). <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.08.05>
22. Li Y.D., Li C.W., Wang H.R., Li L. Q., Qian Y.T. Preparation of nickel ultrafine powder and crystalline film by chemical control reduction. *Materials Chemistry and Physics*. 1999;59(1):88–90. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00015-2)
23. Xia X., Xie S., Liu M., Pen, H.C., Lu N., Wang J., Kim M.J., Xia Y. On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2013;110:6669–6673. <https://doi.org/10.1073/pnas.1222109110>
24. Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W., Gerson A.R., Smart R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*. 2011;257(7):2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
25. Payne B.P., Biesinger M.C., McIntyre N.S. Use of oxygen/nickel ratios in the XPS characterisation of oxide phases on nickel metal and nickel alloy surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2012;185(5-7): 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.06.008>

Информация об авторах

Наталья Викторовна Белоусова — д.х.н., проф., заведующая кафедрой металлургии цветных металлов Сибирского федерального университета (СФУ).
<https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>
E-mail: netmamba@mail.ru

Олег Владиславович Белоусов — д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХХТ СО РАН), профессор кафедры металлургии цветных металлов СФУ.
<https://orcid.org/0000-0001-7778-5393>
E-mail: ov_bel@icct.ru

Роман Владимирович Борисов — к.х.н., научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых СФУ.
<https://orcid.org/0000-0002-6137-0975>
E-mail: roma_boris@list.ru

Анатолий Михайлович Жижаяев — к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования материалов ИХХТ СО РАН.
<https://orcid.org/0000-0002-1447-4050>
E-mail: zhyzhaev@icct.ru

Евгений Владимирович Томашевич — к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов ИХХТ СО РАН.
<https://orcid.org/0000-0003-0273-3200>
E-mail: yetomash@gmail.com

Information about the authors

Natalia V. Belousova — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals of Siberian Federal University (SFU).
<https://orcid.org/0000-0002-1355-7399>
E-mail: netmamba@mail.ru

Oleg V. Belousov — Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgical Processes, Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (ICCT SB RAS), Professor of the Department of Metallurgy of Non-Ferrous Metals of SFU.
<https://orcid.org/0000-0001-7778-5393>
E-mail: ov_bel@icct.ru

Roman V. Borisov — Cand. Sci. (Chem.), Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgical Processes of ICCT SB RAS, Associate Professor of the Department of Mineral Processing of SFU.
<https://orcid.org/0000-0002-6137-0975>
E-mail: roma_boris@list.ru

Anatoly M. Zhizhaev — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Research Methods of Materials of ICCT SB RAS.
<https://orcid.org/0000-0002-1447-4050>
E-mail: zhyzhaev@icct.ru

Yevgeny V. Tomashevich — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory of Hydrometallurgical Processes of ICCT SB RAS.
<https://orcid.org/0000-0003-0273-3200>
Email: yetomash@gmail.com

Вклад авторов

Н.В. Белоусова – определение цели работы, написание статьи.

О.В. Белоусов – разработка методики, написание статьи.

Р.В. Борисов – проведение рентгенофазового анализа, подготовка графического материала, написание статьи.

А.М. Жижаяев – участие в обсуждении результатов, проведение электронно-микроскопических исследований.

Е.В. Томашевич – проведение исследований методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Contribution of the authors

N.V. Belousova – conceptualization, article writing.

O.V. Belousov – methodology development, article writing.

R.V. Borisov – X-ray phase analysis, graphic material preparation, article writing.

A.M. Zhizhaev – participation in result discussion, electron microscopic studies.

Ye.V. Tomashevich – X-ray photoelectron spectroscopy research.

Статья поступила в редакцию 03.05.2023, доработана 21.08.2023, подписана в печать 23.08.2023

The article was submitted 03.05.2023, revised 21.08.2023, accepted for publication 23.08.2023