

На правах рукописи



Космачев Павел Владимирович

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ ИЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО
ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор,
Власов Виктор Алексеевич

Официальные оппоненты: **Номоев Андрей Валерьевич**, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией физики наносистем, доцент кафедры общей физики Бурятского государственного университета

Овчаренко Владимир Ефимович, доктор технических наук, заведующий лабораторией композиционных материалов Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе** Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «28» марта 2018 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, д. 55, и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>.

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.02
доктор физико-математических наук



М.В. Коровкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

К настоящему времени разработаны десятки способов получения нанопорошков оксидов, нашедших свое применение в различных отраслях промышленности. Несмотря на постоянное расширение спектра предлагаемых нанопорошков различного состава наиболее емким является рынок нанодисперсного порошка диоксида кремния, составляющий около половины от общего объема производства нанопорошков.

На сегодняшний день в области плазменных технологий широко развиты плазмохимические методы получения нанопорошков из химических реактивов. Существующие лидирующие (промышленные) способы производства нанопорошка диоксида кремния также имеют необходимость применения специального химического сырья (металлоорганических прекурсоров или галогенидов), что сказывается на экономике производства и его экологичности. В то же время на территории России находятся сотни тысяч тонн дешевых кремнеземсодержащих сырьевых материалов, пригодных для создания на их основе высоко востребованного как в строительной, так и в ряде других отраслей промышленности нанопорошка диоксида кремния. Использование энергии плазмы электродугового разряда позволяет добиться высоких температур (3000–5000 К), что позволяет максимально интенсифицировать физические процессы воздействия на тугоплавкие сырьевые материалы. При этом существующие методы, способные перерабатывать такое сырье, имеют свои недостатки: механическое измельчение ограничено пределом размалываемости в 100–500 нм, длительность процесса составляет десятки часов; лазерные и электронно-лучевые методы испарения предполагают использование сложного дорогостоящего оборудования, проблемы масштабирования производства.

Исследование получения наноразмерного диоксида кремния с использованием плазмы путем реализации физических процессов испарения и конденсации является актуальным.

Степень разработанности темы диссертационного исследования

Значительный вклад в развитие методов получения и исследования свойств нанодисперсных порошков оксидов внесли в области механохимии В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, В. В. Зырянов, N. R. Radhip, золь-гель технологий Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов, I. Rahman, V. Padavettan, лазерного метода J. B. Oliver, M. S. El-Shall, W. Slack, W. Vann, D. Kane, пиролиза S. E. Pratsinis, R. Mueller, K. Wegner, G. L. Messing, S. C. Zhang, W. J. Stark, A. J. Gröhn, R. Strobel.

В области плазмохимических методов получения нанопорошков известны работы Ю. В. Цветкова, А. В. Ушакова, А. А. Лепешева, И. Ш. Абдуллина, Р. Н. Гайнуллина, А. П. Кирпичникова, В. Е. Катнова, П. В. Гришина, Ю. В. Соловьева, И. В. Кретушевой, L. Boselli, M. Shigeta, A. B. Murphy, J. T. Nell, J. L. Havenga. Развитие электронно-лучевого метода отражено в работах

С. П. Бардаханова, А. В. Номоева, А. И. Корчагина, А. И. Пушкарева, Г. Е. Ремнева, Р. В. Сазонова, Г. Е. Холодной.

Чаще всего в качестве сырья для получения нанопорошка SiO_2 в плазмохимических методах применяют галогениды. Использование галогенидов, в частности хлора, приводит к образованию сильных кислот в качестве побочного продукта производства порошков, что негативно сказывается как на экологических аспектах производства, так и на качестве полученного порошка и сроке работы установки. Кроме того, применение специального химического сырья требует повышенных экономических затрат.

Объекты исследования – высококремнеземистые сырьевые материалы (кварцит Чупинского месторождения, обогащенный кварцевый песок Туганского месторождения, диатомит Камышловского месторождения), наноразмерный порошок диоксида кремния, полученный с использованием низкотемпературной плазмы электродугового разряда.

Предмет исследования – фазовые процессы, протекающие во время получения нанопорошка диоксида кремния. Оптимальные режимы работы плазменной установки при получении наночастиц диоксида кремния из различных видов сырья.

Цель работы – разработка плазменно-дуговой технологии получения нанопорошка диоксида кремния из природного высококремнеземистого сырья.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Термодинамическое моделирование равновесных составов конденсированных и газообразных фаз при плазменной переработке сырья;
2. Разработка установки для плазменного получения нанодисперсного диоксида кремния;
3. Отработка режимов плазменного способа получения наноразмерного диоксида кремния;
4. Изучение физико-химических процессов получения нанопорошка диоксида кремния по плазменной технологии;
5. Определение закономерностей влияния различных видов сырья на морфологию и размер частиц нанодисперсного SiO_2 ;
6. Определение влияния добавки нанодисперсного диоксида кремния на физико-механические характеристики строительных материалов.

Научная новизна

1. Установлено, что удельные тепловые потоки величиной $1\text{--}1,5 \cdot 10^6$ Вт/м², достигаемые комбинацией технологических параметров плазменной установки (мощность 24–37 кВт; расход плазмообразующего газа (воздуха) 0,8 л/с; давление – атмосферное), обеспечивают температуру в плазменном реакторе 2750–3400 К, приводящую к испарению из расплава диоксида кремния и образованию его газообразного состояния с последующей конденсацией в виде наночастиц сферической формы, распределяющихся по размерам от 10 до 300 нм.

2. Установлено, что в процессе испарения из расплава кремнезема Al_2O_3 остается в расплаве, а содержание FeO_2 в составе получаемого нанопорошка

диоксида кремния минимизируется в интервале температур 2750–3400 К, что подтверждено термодинамическим моделированием данного процесса.

3. Установлено, что под действием плазмы электродугового разряда происходят фазовые переходы (испарение и конденсация), которые приводят к образованию аморфизированных наночастиц диоксида кремния из исходного кристаллического β -кварца в природных высококремнеземистых материалах.

Практическая значимость работы

1. Разработана конструкция установки для получения нанопорошка диоксида кремния с размером частиц 10–300 нм, удельной поверхностью 32–36 м²/г, испарением и конденсацией тугоплавких высококремнеземистых материалов в плазме электродугового разряда атмосферного давления.

2. Предложены способ и режимы плазменной установки для получения из порошкообразных природных высококремнеземистых материалов (80–99 мас.% SiO₂) нанопорошка диоксида кремния, который может быть использован в качестве нанодобавки в строительные гидравлические вяжущие (цемент, бетон) и обжиговые (керамический кирпич) материалы.

3. Добавка 0,05 мас.% нанопорошка SiO₂, полученного плазменным методом, в шихту керамического кирпича с содержанием доменного шлама металлургической промышленности увеличивает прочностные показатели изделий на 34–38 %. В образцах, модифицированных данным нанопорошком, повышается интенсивность фазообразования муллито- и анортитоподобных соединений, ответственных за прочностные характеристики керамических материалов.

4. Введение наноразмерного диоксида кремния в цементную смесь в количестве 0,03 % от массы цемента приводит к росту прочности цементного камня на всех стадиях твердения: на 15–19 % в первые сутки, на 67–71 % на 28 суток за счет ускорения процессов гидратации и структурообразования, особенно в ранние сроки твердения.

Методология диссертационного исследования

Исходя из рабочей гипотезы, температура плазмы электродугового разряда 3000–5000 К потенциально пригодна для получения нанопорошка диоксида кремния путем испарения расплавленного кремнезема и его конденсации из газовой фазы, была разработана методология работы. На начальном этапе исследования проведен анализ существующих методов получения нанодispersных порошков оксидов, после чего обоснован плазменно-дуговой метод получения нанопорошка диоксида кремния. Обоснован выбор и проведено физико-химическое исследование сырьевых материалов, отобранных для получения нанодispersного SiO₂. Термодинамическим моделированием процесса переработки сырьевых кремнеземистых материалов получены оптимальные условия для практической реализации метода. Согласно результатам моделирования разработана установка, на которой осуществлялся процесс получения нанопорошка SiO₂, отработаны оптимальные режимы переработки высококремнеземистого сырья с использованием плазмы. Образцы полученных продуктов исследованы

современными взаимодополняющими методами анализа наноматериалов. После определения физико-химических характеристик полученных нанопорошков они были применены в качестве модифицирующих добавок для конструкционных материалов. На финальном этапе исследования проводилась оценка влияния нанодобавки, получаемой плазменно-дуговым методом, путем анализа данных физико-механических испытаний наноструктурированных материалов и материалов без добавления нанокремнезема.

Методы исследования

Экспериментальные исследования проведены на сертифицированном оборудовании с использованием аттестованных методик методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, определения удельной поверхности, ИК-Фурье спектроскопии.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Получение нанопорошка диоксида кремния по плазменно-дуговому методу с учетом минимизации примесей в целевом продукте обеспечивается граничными энергетическими условиями – удельными тепловыми потоками $1\text{--}1,5 \cdot 10^6$ Вт/м².

2. Средний размер получаемых наночастиц диоксида кремния уменьшается от 60–70 нм до 30–40 нм с повышением содержания кремнезема в исходном сырьевом материале от 80 до 99 мас.%.

3. Под действием плазмы электродугового разряда происходит образование аморфизированных наночастиц диоксида кремния из исходного кристаллического β-кварца в природных сырьевых материалах.

Достоверность научных положений и выводов обеспечена привлечением современных стандартизированных методов и взаимодополняющих методик исследования, применением высокоточных приборов, а также необходимым количеством экспериментальных данных для корректной статистической обработки.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач работы, планировании исследований, получении объектов исследования, проведения экспериментов, обсуждении и интерпретации результатов, написании статей и докладов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях различного уровня: Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине» (Томск, 2015); Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и образовании» (Улан-Удэ, 2015); Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2016, 2017); Международной конференции «Наночастицы, наноструктурированные покрытия и микроконтейнеры: технология, свойства, применение» (Томск, 2016); 2nd

International Young Scientists School «Nanostructured Materials» (Томск, 2016); Университетской конференции студентов и молодых ученых ТГАСУ (Томск, 2016, 2017); 13th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Томск, 2016); Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы» (Томск, 2016); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016); XIII Международной конференции «Газоразрядная плазма и её применение» (Новосибирск, 2017).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ в научных журналах, сборниках и трудах конференций, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 3 статьи, индексируемые в базах данных Scopus и Web of Science. Результаты исследований защищены 2 патентами РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 141 страница, из них 119 страниц текста, включая 37 рисунков, 6 формул и 14 таблиц. Библиографический список включает 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая ценность работы, кратко изложены структура и содержание рукописи.

Первая глава носит обзорный характер. В ней представлены основные методы получения нанопорошков оксидов. Рассмотрены пиролиз, золь-гель, лазерный, диспергационные и плазменные методы. Отмечены достоинства и недостатки существующих методов. По результатам анализа литературы можно заключить, что плазменные методы – одни из наиболее быстрых способов получения наноразмерного диоксида кремния и одни из немногих, которые позволяют эффективно перерабатывать тугоплавкие материалы, температура плавления которых 1600–1700 °С. Широкое распространение получили плазмохимические методы, при этом в настоящее время в полной мере не исследованы процессы плазменного получения нанодисперсного порошка SiO_2 , основанные на физических процессах испарения из расплава с последующей конденсацией наночастиц из газовой фазы, и, в частности, с использованием высококремнеземистого сырья, содержание оксида кремния в которых от 80 до 99 %.

Анализ литературы также показал, что нанодисперсный порошок диоксида кремния имеет широкую сферу применения, а значит и высокую востребованность в промышленности. Исследования показывают, что нанокремнезем может успешно применяться в строительной отрасли в качестве наполнителей для строительных

смесей, цементов и бетонов, термостойких материалов, полимеров, а также для создания гидрофобных и антифрикционных покрытий.

Во **второй главе** изложена характеристика природных сырьевых материалов для получения нанопорошка диоксида кремния. В качестве сырья были выбраны кварцит (Чупинское месторождение), обогащенный кварцевый песок (Туганское месторождение) и диатомит (Камышловское месторождение). Их выбор обусловлен доступностью и различным содержанием SiO_2 в химическом составе материала, представленном в Таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас.%						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	п.п.п.
Кварцит (Чупинское месторождение)	99,96	следы	–	следы	следы	0,03	–
Обогащенный кварцевый песок (Туганское месторождение)	98,15	0,67	0,12	0,07	0,05	0,01	0,93
Диатомит (Камышловское месторождение)	80,40	7,27	4,41	1,27	1,64	1,53	3,48

Приведена и обоснована структурно-методологическая схема получения нанопорошка диоксида кремния из сырьевых материалов с различным содержанием SiO_2 . Описаны применяемые методы исследования и используемое оборудование.

Изучение свойств полученных образцов нанопорошка SiO_2 проведено стандартными методиками. Исследования элементного состава проводились на системе рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Bruker QUANTAX. Размер и морфология частиц нанопорошков изучались на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM 12. Оценка размеров агломератов проводилась на анализаторе Malvern instruments Mastersizer 2000. Для анализа химических связей полученных оксидов измеряли спектр поглощения в области $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье-спектрометре Tensor–27. Фазовый анализ полученных нанопорошков проводили на установке Shimadzu XRD – 6000. Для определения удельной поверхности нанопорошка применялась установка Quantachrome instruments NOVA 2000. Таким образом, для проведения анализа физико-химических свойств полученных образцов нанопорошка SiO_2 использовали диагностическое оборудование, позволяющее выполнить исследования в рамках работы с высокой точностью.

В **третьей главе** рассматриваются результаты исследования плазменных процессов, от этапа моделирования переработки сырья и изучения эмпирических характеристик плазменной установки, до подробного изучения полученных нанопорошков SiO_2 в сравнении с исходными кремнеземистыми сырьевыми материалами.

В основе процесса получения нанопорошков диоксида кремния лежит испарение кремнеземистого материала из расплава под действием плазмы и последующая его конденсация из газовой фазы в виде нанодисперсного порошка SiO_2 . Механизм

процесса испарения состоит в вылете за пределы твердого вещества наиболее «быстрых» атомно-ионных частиц, кинетическая энергия которых обеспечивает преодоление сил притяжения остальных частиц вещества. Плавление и испарение – эндотермические процессы. При подводе энергии (нагрев плазменным излучением) происходит разрыв межмолекулярных связей. В качестве теплоносителя в исследуемом методе применяется воздух, что позволяет получать температуру $(3\text{--}5) \cdot 10^3 \text{ K}$, которой достаточно для плавления и испарения тугоплавких материалов. Наночастицы формируются при конденсации газовой фазы в охлаждаемой части аппаратуры, а также за счет возникновения зародышей при флуктуациях плотности (конденсация в объеме). Большую роль при получении нанопорошков играет процесс закалки – быстрого охлаждения газовой фазы. Он приводит к интенсивному росту зародышей и препятствует процессу слипания растущих частиц. При этом возникают Ван-дер-Ваальсовы связи между отдельными молекулами вещества с выделением энергии, которую отводят непосредственным контактом его с охлаждаемой твердой поверхностью. Кроме того, при переработке твердого сырья более крупные частицы с размерами от 100 до 300 нм могут образовываться при гетерогенном взаимодействии твердых частиц и жидких капель того же вещества.

Представлены результаты термодинамического моделирования процесса плазменной переработки кремнеземистого сырья. Определены равновесные составы для конденсированных (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) и газообразных (O , O_2 , N_2 , NO , SiO_2 , Al_2O_3 , AlO , FeO_2) фаз при атмосферном давлении и температуре в диапазоне 300–5000 K. На Рисунке 1 представлены зависимости равновесных составов от температуры при переработке диатомита. Аналогичные графики получены для случаев переработки кварцита и обогащенного кварцевого песка.

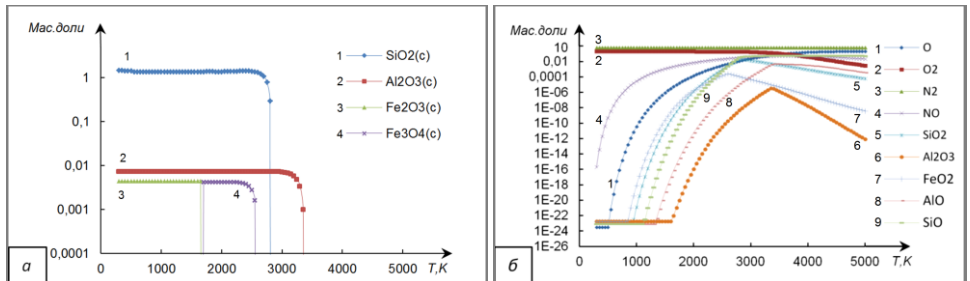


Рисунок 1 – Зависимости равновесных составов от температуры при переработке диатомита: а) конденсированные фазы; б) газообразные фазы

Установлено, что оптимальным рекомендованным режимом переработки сырьевых высокремнеземистых материалов с целью получения чистых нанопорошков диоксида кремния является режим работы плазменной установки в интервале температур от 2750 до 3400 K, когда диоксид кремния полностью переходит в газообразное состояние, при этом Al_2O_3 еще остается в

конденсированном состоянии, оседая на дне реактора, не попадая в состав итогового нанопорошка, а содержание газообразного FeO_2 минимизируется.

Определены основные технологические режимы плазменной установки, которые обеспечивают работу в температурном интервале от 2750 до 3400 К. Изменение энергетических режимов источника питания АПР-404 позволяло реализовывать удельные тепловые потоки в диапазоне 1–3 МВт/м² (Таблица 2).

Таблица 2 – Режимы и теплофизические параметры плазмотрона

№	Мощность, кВт	Удельный тепловой поток, МВт/м ²	Температура дуги, К
1	24±0,5	1,0±5·10 ⁻⁴	2800±30
2	37±0,6	1,5±6·10 ⁻⁴	3400±32
3	56±0,8	2,5±8·10 ⁻⁴	4600±40
4	59±0,7	3,0±7·10 ⁻⁴	4900±45

На основании полученных данных и с учетом результатов термодинамического моделирования был выбран режим работы плазмотрона при мощности 24–37 кВт, на котором проводились все дальнейшие эксперименты по получению нанопорошков.

Представлена разработанная плазменная установка (Рисунок 2).

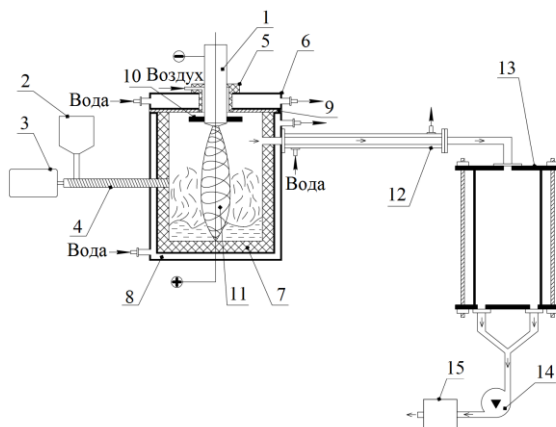


Рисунок 2 – Схема плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния из природных высокремнеземистых сырьевых материалов:

- 1 – плазмотрон, 2 – воронка для подачи сырья, 3 – электродвигатель, 4 – дозатор, 5 – изолятор, 6 – крышка реактора, 7 – графитовый анод, 8 – водоохлаждаемый реактор, 9 – изолятор, 10 – защитная бленда плазмотрона, 11 – плазменная дуга, 12 – теплообменник, 13 – электрофильтр, 14 – вентилятор откачки, 15 – воздушный фильтр

Установка состоит из генератора низкотемпературной плазмы электродугового разряда – плазмотрона (1), инициирующего плазменную дугу (11) внутри

водоохлаждаемого реактора (8). В реакторе расположен графитовый тигель (7), который служит анодом плазменной дуги. В боковую стенку реактора через отверстие вмонтировано устройство подачи сырьевого материала, состоящее из шнекового дозатора (4) с воронкой (2) и электропривода (3). Сырьевой материал, после предварительной подготовки (помол, просев до фракции не более 1–2 мм и сушка при температуре 115–120°C в течение 12 часов с целью удаления содержащейся влаги), подается через воронку. Под действием плазмы сырье плавится, испаряется и переходит в газовую фазу, которая проходит через теплообменник (12) и подвергается закалке с последующим образованием наночастиц. Целевой продукт осаждается в электрофилт্রে (13). Вентилятор (14) направляет поток газовой фазы в систему.

Особенностью разработанного метода является то, что в качестве сырья возможно использовать природные тугоплавкие сырьевые материалы, переработка которых традиционными методами (золь-гель, пиролиз, механохимический) получения нанопорошка SiO_2 невозможна или неэффективна.

Для исследования процессов фазовых переходов в сырьевых материалах после плазменной обработки применялся метод рентгенофазового анализа (РФА). Исследовались фазовые составы сырьевых материалов до плазменного воздействия и полученных из них нанопорошков.

На Рисунке 3 представлены результаты рентгенофазового анализа для проб исходных кремнеземистых материалов и нанопорошков, полученных из них. На дифрактограммах исходных природных сырьевых материалов (1, 3, 5) выделяются хорошо разрешенные системы рефлексов, которые свидетельствуют о высокой кристалличности фаз в исследуемом состоянии. Качественный фазовый анализ показал, что присутствующие рефлексы характерны для β -кварца ($d = 4,25; 3,35; 2,29; 1,97; 1,82; 1,66; 1,54; 1,37 \text{ \AA}$). Из

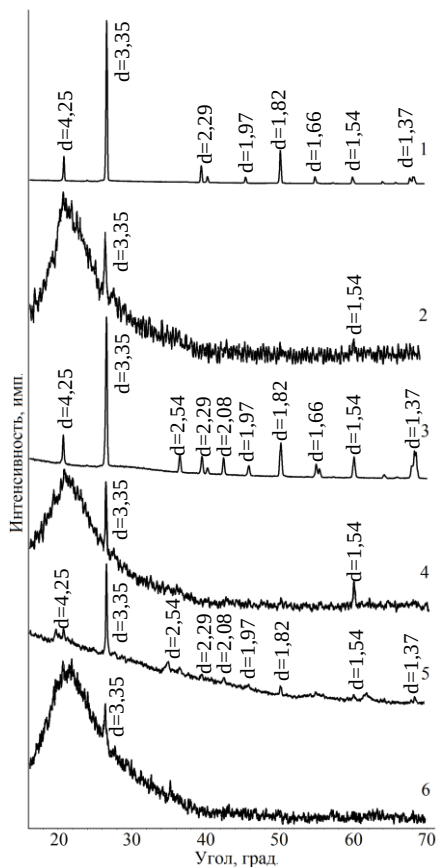


Рисунок 3 – Рентгеновские дифрактограммы: 1 – кварцита,

2 – nanoSiO_2 из кварцита,

3 – обогащенного кварцевого песка,

4 – nanoSiO_2 из обогащенного кварцевого песка, 5 – диатомита,

6 – nanoSiO_2 из диатомита

данных дифрактограмм исходных обогащенного кварцевого песка (3) и диатомита (5) видно, что в материалах так же присутствует фаза Al_2O_3 ($d = 2,54; 2,08 \text{ \AA}$).

По результатам РФА для полученных нанопорошков SiO_2 (дифрактограммы 2, 4, 6) видно уширение дифракционной линии и образование диффузного гало, а рефлексы, которые соответствуют исходному кристаллическому состоянию, значительно снизили свою интенсивность. Также наблюдается небольшая кристалличность по фазе β -кварца ($d = 3,35; 1,54 \text{ \AA}$). Это свидетельствует о том, что происходит образование кристаллических наночастиц SiO_2 . Согласно теории Лебедева галокривая говорит о том, что при плазменном воздействии образуются высокодисперсные кристаллы – кристаллиты. Доля аморфизации нанопорошков составила: для полученного из кварцита – 95%, из обогащенного кварцевого песка – 94%, из диатомита – 96%.

С целью идентификации изменения связей в сырьевых материалах после плазменного воздействия была проведена инфракрасная Фурье–спектроскопия (Рисунок 4). Спектроскопия показала как в сырьевых материалах, так и в полученных из них нанопорошках SiO_2 полосы поглощения с частотами $980 \dots 1250 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний связи Si-O-Si , и частоты

$750 \dots 850 \text{ см}^{-1}$, характерные для тетраэдров SiO_4 .

Установлено, что плазменное воздействие на рассмотренные сырьевые материалы приводит к смещению максимумов

пиков спектральных полос. Наблюдается увеличение поглощения в области $980 \dots 1250 \text{ см}^{-1}$, что указывает на рост

массового содержания доли SiO_2 в нанопорошках относительно их количества в сырьевых материалах. Заметно

появление пиков ($1627, 3460 \text{ см}^{-1}$), указывающих на наличие в нанопорошках полярных групп $-\text{OH}$, а значит, материалы после плазменной обработки

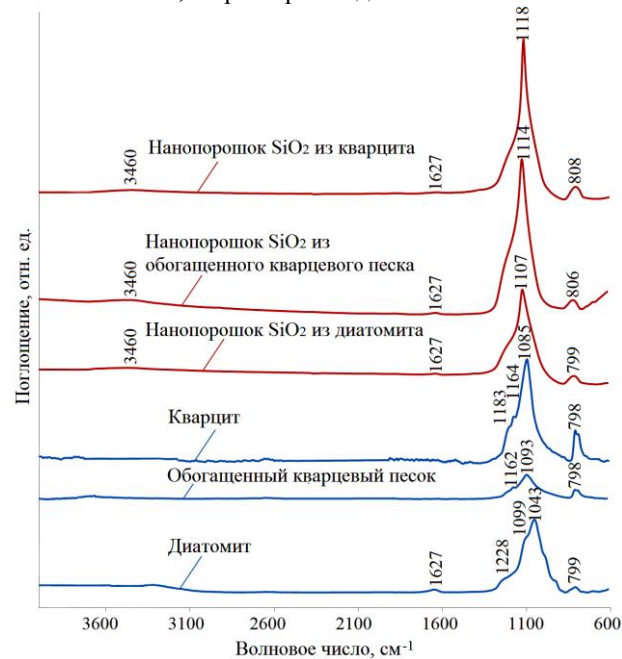


Рисунок 4 – ИК Фурье–спектры поглощения сырьевых материалов и полученных из них нанопорошков SiO_2

свойствами. Полученные спектры нанопорошков совпадают со спектром для

кварцевого стекла по полосам поглощения с частотами 980...1250 и 750...850 см⁻¹, что свидетельствует о завершенности процессов преобразований структуры.

Проведенные РФА и ИК Фурье-спектроскопия показали, что при плазменном воздействии на высококремнеземистые материалы, происходят процессы аморфизации кристаллического сырья, приводящие к образованию нанопорошка диоксида кремния, качественные и количественные характеристики состава которого можно определить методами энергодисперсионного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Результаты качественного элементного состава нанопорошка диоксида кремния были получены методом энергодисперсионного анализа (ЭДА). Установлено, что полученные нанопорошки SiO₂ содержат следы Fe, Na, которые присутствовали в сырьевых материалах, а также небольшое количество С, что обусловлено наличием графитового анода в реакторе.

Количественные данные об элементном составе исследуемых нанопорошков диоксида кремния (Таблица 3) были получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Таблица 3 – Элементный состав нанопорошков SiO₂, полученных плазменно-дуговым методом в сравнении с исходными сырьевыми материалами

Материал	Элементный состав, мас. %						
	O	Si	Al	C	Fe	Na	K
Кварцит	61,50±0,06	38,25±0,03	0,06±0,01	0,10±0,01	0,10±0,01	0,09±0,01	–
НаноSiO ₂ из кварцита	60,31±0,05	37,78±0,04	–	1,85±0,02	–	0,06±0,01	–
Кварц. песок	64,63±0,06	34,31±0,03	0,24±0,01	0,11±0,01	0,69±0,01	–	0,02±0,01
НаноSiO ₂ из кварц. песка	59,98±0,06	35,95±0,04	–	1,54±0,02	0,02±0,01	–	–
Диатомит	61,13±0,05	30,11±0,05	3,07±0,02	0,03±0,01	5,56±0,02	0,61±0,01	0,70±0,01
НаноSiO ₂ из диатомита	59,78±0,06	36,45±0,05	–	1,63±0,02	0,84±0,01	0,11±0,01	–

Как видно из таблицы, результаты РФЭС соответствуют результатам ЭДА. Содержание кислорода в составе нанопорошков составляет 59–60 мас.%, кремния – 36–38 мас.%, углерода – 1,5–1,8 мас.%, железа и натрия – менее 1 мас.%. Остальные элементы не вошли в состав частиц порошков, они остаются в виде расплава в реакторе.

В четвертой главе исследованы структурно-морфологические характеристики нанопорошка диоксида кремния, полученного из различных высококремнеземистых материалов плазменно-дуговым методом, приведены примеры его применения в строительных материалах различного назначения.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что полученные нанопорошки имеют характерную для диоксида кремния сферическую

форму частиц, которые представлены в виде агломератов и полидисперсны (Рисунок 5). На основании статистических данных об измеренных диаметрах частиц нанопорошка были построены диаграммы их распределения по размерам.

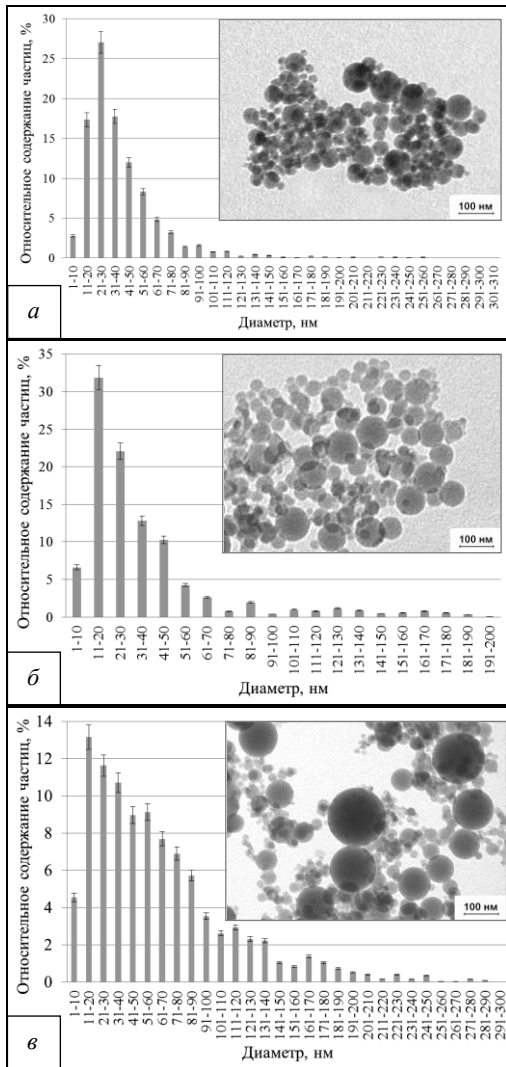


Рисунок 5 – ПЭМ-изображения и диаграммы распределения по размерам наночастиц SiO_2 , полученных из: а) кварцита; б) кварцевого песка; в) диатомита

Распределение по размерам наночастиц SiO_2 , полученных при плазменной переработке кварцита (Рисунок 5 а), близко к нормальному. В нанопорошке присутствуют частицы с размерами 10–300 нм, большая их часть (94–96 %) находится в интервале до 100 нм, в интервале 11–50 нм находится 73–75 % частиц, в интервале 51–100 нм находится 18–20 % частиц. Пик распределения (26–28 %) приходится на размеры частиц 21–30 нм, а средний размер частиц 30–40 нм.

Нанопорошок SiO_2 , полученный при плазменной переработке кварцевого песка (Рисунок 5 б), состоит из частиц, лежащих в диапазоне размеров от 10 до 200 нм, большая их часть (93–95 %) находится в интервале до 100 нм. В интервале 11–50 нм находится 76–78 % частиц, в интервале 51–100 нм находится 15–19 % частиц. Пик распределения (30–34 %) приходится на размеры частиц 11–20 нм, средний размер частиц 30–40 нм.

Наночастицы порошка SiO_2 , полученного плазменно-дуговым методом из диатомита (Рисунок 5 в) имеют распределение по размерам в диапазоне 10–300 нм, наибольшее их количество (80–84 %) имеют размеры до 100 нм, в интервале 11–40 нм находится 35–40 % частиц, в интервале 41–100 нм находится 40–44 % частиц. Пик распределения (12–14 %) приходится на частицы

размерами 11–20 нм. При этом наблюдается более равномерное распределение по размерам – на каждые 10 нм доля частиц данного размера уменьшается в среднем на 1–5 %. Средний размер частиц 60–70 нм.

Отдельные наночастицы SiO_2 не существуют в изоляции, слипаясь в агрегаты. Несколько агрегатов, в свою очередь, образуют агломерат, удерживаясь в нем под действием слабых межмолекулярных связей. С целью оценки размеров агломератов наночастиц был произведен анализ полученных нанопорошков SiO_2 методом динамического рассеяния света (лазерной дифрактометрии). Установлено, что агломераты наночастиц диоксида кремния в водной суспензии достигают размеров 338–508 мкм (90 % об.). По этой причине в случае необходимости применения нанопорошка в суспензии, целесообразно использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ) для уменьшения поверхностной энергии частиц и препятствованию их агломерации. Также эффективным инструментом является предварительная обработка суспензии нанопорошка ультразвуком. Согласно проведенному исследованию, воздействием ультразвука удалось добиться размеров агломератов 42–43 мкм, что в 10 раз меньше размеров агломератов частиц в необработанных суспензиях.

Согласно проведенному БЭТ-анализу были установлены значения удельной поверхности полученных плазменным методом нанопорошков SiO_2 (Таблица 4).

Таблица 4 – Удельная поверхность и диаметр частиц по БЭТ

№	Проба	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объемная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	БЭТ-диаметр (расчетный), нм
1.	Нанопорошок SiO_2 из кварцита	71 ± 4	2200	38 ± 3
2.	Нанопорошок SiO_2 из обогащенного кварцевого песка	67 ± 5		41 ± 4
3.	Нанопорошок SiO_2 из диатомита	37 ± 3		74 ± 6

Проведенный БЭТ-анализ показал, что удельная поверхность нанопорошков равна 37–71 $\text{м}^2/\text{г}$, что весьма характерно для приведенных выше распределений частиц по размеру. Расчетный средний диаметр по БЭТ для нанопорошков SiO_2 составляет 38–74 нм, что согласуется с данными, полученными по результатам просвечивающей электронной микроскопии.

Составлена сравнительная характеристика нанопорошков диоксида кремния с имеющимися аналогами (Таблица 5).

Таблица 5 – Сравнительная характеристика нанопорошков SiO_2

Характеристика	Средний размер, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
SiO_2 по плазменно-дуговому методу получения	30–70	37–71
Таркосил Ts38	20–40	37–39
SiO_2 по электронно-лучевой технологии, НИ ТПИУ, г. Томск	40–80	34–68
AEROSIL® OX 50	5–40	35–65

Получаемые по плазменно-дуговой технологии нанопорошки SiO_2 аналогичны по своим характеристикам (среднему размеру частиц и удельной поверхности) таким нанопорошкам как таркосил Ts38, полученному по электронно-лучевой технологии в г. Новосибирске, нанопорошку диоксида кремния, полученному по электронно-лучевой технологии в г. Томске, а также коммерческому нанопорошку AEROSIL® OX 50. Все перечисленные порошки схожи по среднему размеру частиц и, соответственно, удельной поверхности.

Применение нанодисперсного SiO_2 для получения керамического кирпича с доменным шламом металлургической промышленности

В рамках работ по разработке составов и изучению свойств керамического кирпича с использованием отходов металлургической промышленности проводились исследования влияния модифицирующей добавки в виде нанопорошка SiO_2 , вводимой в состав шихты изделий. Для получения керамических образцов были использованы глина Верхового месторождения Томской области, отходы металлургических комбинатов (доменный шлак) и нанопорошок диоксида кремния, полученный плазменно-дуговым методом.

Химический состав глин, в основном, представлен следующими оксидами: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , TiO_2 . Установлено, что доменный шлак представлен углеродсодержащими соединениями (С – графит), воластонитом ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), вюститом (FeO), и аморфной стеклофазой.

Гомогенизация сырья проводилась в сухом виде путем смешивания в различном соотношении. В процессе исследования было решено использовать количество шлама в количестве 5, 10, 20 и 30 % от общей массы шихты, согласно ранее проведенным испытаниям. Затворение водой проводилось в количестве 10 % от общей массы сырья. В $\frac{1}{2}$ часть шихты вместе с водой затворения вводилась добавка нанопорошка SiO_2 в количестве 0,05 мас.%, предварительно диспергированная в ультразвуковой ванне в течение 1 минуты. Затворенная смесь выдерживалась 24 часа с целью равномерного распределения влаги в шихте. Формование образцов

осуществлялось при давлении 20–25 МПа полусухим способом, поскольку представленное сырье относится к классу непластичного. В результате формования изготавливались образцы (по 5 штук каждого состава) размерами 50х50х20 мм. Прочность при сжатии определялась в соответствии с ГОСТ 8462-85.

На Рисунке 6 представлена зависимость прочности при сжатии образцов от содержания в них шлама и нанопорошка SiO_2 . На основании

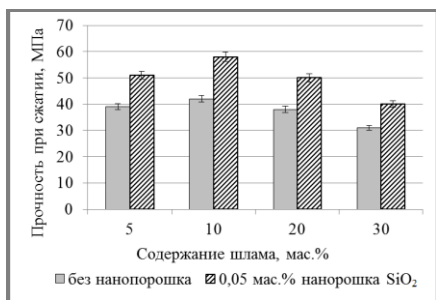


Рисунок 6 – График зависимости предела прочности при сжатии от содержания шлама (5, 10, 20, 30 мас.%) и нанопорошка SiO_2 (0,05 мас.%) в керамическом кирпиче

полученных данных можно подобрать необходимое количество шлама и согласовывать результат с требуемой прочностью образца. Установлено, что образцы керамического кирпича с содержанием шлама в количестве 5 мас.% обладают пределом прочности при сжатии 38–40 МПа, при увеличении содержания шлама в образцах до 10 мас.%, их предел прочности при сжатии возрастает до 40–42 МПа. При дальнейшем увеличении содержания шлама до 20 и 30 мас.% предел прочности при сжатии образцов падает до 37–39 и 30–32 МПа соответственно. При этом образцы, полученные с введением в их состав нанопорошка диоксида кремния, полученного плазменным методом из диатомита, по результатам испытаний на сжатие показывают большие значения. У образцов с содержанием нанопорошка SiO_2 в количестве 0,05 мас.% при количестве шлама 5%, предел прочности при сжатии составил 50–52 МПа, у образцов с добавкой 0,05 мас.% нанопорошка SiO_2 и 10 мас.% шлама предел прочности при сжатии возрос до 56–60 МПа. У образцов с содержанием с содержанием нанопорошка SiO_2 0,05 мас.% при количестве шлама 20 и 30 мас.% предел прочности при сжатии понизился до 49–51 и 39–41 МПа соответственно.

Для анализа различий в прочностных показателях контрольных и модифицированных нанопорошком диоксида кремния материалов был проведен рентгенофазовый анализ образцов, показавших наибольшие результаты в испытаниях на прочность при сжатии. Сравнивая фазовый состав исследованных образцов можно заключить, что при спекании обоих составов появляются анортитоподобные ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) соединения, однако при спекании состава с добавлением нанопорошка SiO_2 количество этих соединений значительно увеличено по сравнению с образцами без нанодобавки. Наличие анортитоподобных соединений в керамических изделиях связано с присутствием в сырье кальцийсодержащих компонентов, способных реагировать с другими соединениями, образуя при этом упрочняющие кристаллические фазы. При спекании образцов обоих составов также наблюдается появление муллитоподобных ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) соединений, дополнительно упрочняющих материал. При добавлении нанопорошка SiO_2 интенсивности данных фаз увеличиваются.

Применение нанодисперсного SiO_2 в качестве добавки в композиционные материалы на основе цемента

Представлены результаты исследований по модифицированию цементной смеси нанопорошком SiO_2 , полученным плазменно-дуговым методом. Для оценки влияния наночастиц на свойства цементного камня использовался портландцемент ПЦ 400 Д0, ЦЕМ I (ГОСТ 31108–2003) на основе клинкера с содержанием $\text{C}_3\text{S} = 55\text{--}58\%$, $\text{C}_3\text{A} = 4,9\text{--}5,1\%$, $\text{C}_2\text{S} = 30\text{--}33\%$, $\text{C}_4\text{AF} = 10\text{--}12\%$. Средний размер частиц цемента 10 мкм, удельная поверхность – $0,36 \text{ м}^2/\text{г}$.

Прочность при сжатии образцов оценивалась через 1, 7, 28 суток твердения. В каждой серии испытывалось по 5 образцов, средние значения результатов представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Прочностные показатели образцов

Серия	SiO ₂ , % от Ц	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа		
			1 сутки	7 суток	28 суток
1	–	0,26	34 ± 1	38 ± 2	43 ± 3
2	0,01	0,27	34 ± 2	41 ± 3	55 ± 5
3	0,02	0,27	35 ± 3	44 ± 2	50 ± 3
4	0,03	0,27	40 ± 2	52 ± 1	73 ± 2
5	0,04	0,27	41 ± 3	53 ± 2	74 ± 2
6	0,05	0,28	42 ± 1	53 ± 2	75 ± 2

Из данных таблицы 6 видно, что введение добавки 0,01 % приводит к повышению прочности цементного камня только в поздние сроки твердения (28 суток) на 25–29 %. Введение добавки в количестве 0,02 % приводит к стабильному увеличению прочности на всех контрольных сроках твердения (1, 7, 28 суток) на 13–17 %. Добавка нанодиоксида кремния в количестве 0,03 % от массы цемента на всех стадиях твердения существенно повышает прочность цементного камня на 15–19 % в первые сутки, на 67–71 % на 28 суток. Дальнейшее увеличение добавки (0,04–0,05 % от массы цемента) не приводит к существенному повышению прочностных показателей, и экономически невыгодно.

Полученные результаты можно связать с высокой пуццолановой активностью нанокремнезема в цементной матрице. Для подтверждения данной гипотезы исследован фазовый состав цементного камня и определена степень его гидратации. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что модифицирование цементного камня добавкой нанопорошка SiO₂ обеспечивает формирование стабильных гидросиликатов кальция ($d = 8,5; 7,31; 6,61; 3,33; 3,04 \text{ \AA}$), низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H ($d = 4,94; 2,92; 2,18; 2,06; 1,98; 1,82 \text{ \AA}$), способствует аморфизации структуры цементного камня, что подтверждается на дифрактограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз Ca(OH)₂ ($d = 4,9; 2,63; 1,79; 1,48 \text{ \AA}$).

В заключении сформулированы основные научные результаты диссертационной работы, предложены перспективы развития работы в углубленном исследовании закономерностей приобретаемых свойств получаемых плазменным методом наночастиц диоксида кремния от технологических условий процесса, а также нахождение новых сфер применения получаемого наноматериала.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Удельные тепловые потоки величиной $1\text{--}1,5 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$, достигаемые комбинацией технологических параметров плазменной установки (мощность 24–37 кВт; расход плазмообразующего газа (воздуха) 0,8 л/с; давление – атмосферное), обеспечивают температуру в плазменном реакторе 2750–3400 К, приводящую к испарению из расплава диоксида

кремния и образованию его газообразного состояния с последующей конденсацией в виде наночастиц сферической формы, распределенных по размерам от 10 до 300 нм.

2. Термодинамическое моделирование процесса переработки сырьевых материалов подтверждает возможность минимизации попадания примесей в получаемый нанопорошок SiO_2 путем выбора рабочего интервала температур (2750–3400 К). При этом примеси в виде Al_2O_3 еще остаются в конденсированном состоянии, оседая на дне реактора, не попадая в состав итогового нанопорошка, а содержание газообразного FeO_2 минимизируется.
3. Нанопорошки, получаемые при плазменном воздействии на кварцит, обогащенный кварцевый песок и диатомит характеризуются спектральными полосами поглощения в ИК-диапазоне как диоксид кремния ($980\ldots 1250\text{ см}^{-1}$, $750\ldots 850\text{ см}^{-1}$) со смещенными, вследствие аморфизации материалов, максимумами пиков (1085 см^{-1} к $1107\text{--}1118\text{ см}^{-1}$, 798 см^{-1} к $806\text{--}808\text{ см}^{-1}$). Также наблюдается увеличение доли поглощения в области $980\ldots 1250\text{ см}^{-1}$, что указывает на рост массового содержания SiO_2 в нанопорошках относительно их количества в сырьевых материалах. Кроме того, заметно появление пиков (1627 см^{-1} , 3460 см^{-1}), указывающих на наличие в нанопорошках небольшого количества воды, а значит материалы после плазменной обработки обладают гидрофильными свойствами.
4. Содержание диоксида кремния в исходных материалах влияет на распределение наночастиц по размерам. Наличие 0,04–2 % примесей в природном кремнеземе приводит к получению плазменно-дуговым методом нанопорошка SiO_2 со средним размером наночастиц 30–40 нм. Увеличение примесей до 20 % в сырьевом кремнеземе приводит к увеличению среднего размера частиц до 60–70 нм.
5. Добавка 0,05 мас.% нанопорошка SiO_2 , полученного плазменным методом, в шихту керамического кирпича с содержанием доменного шлама металлургической промышленности обеспечивает увеличение прочностных показателей изделий на 35–38 % за счет повышения интенсивности фазообразования муллито- и анортитоподобных соединений, ответственных за прочностные характеристики керамических материалов.
6. Введение в цементную композицию нанопорошка SiO_2 , полученного плазменным методом из диатомита, способствует образованию стабильных и низкоосновных гидросиликатов кальция в процессе гидратации цементного камня и появлению дополнительных центров кристаллизации. Добавка нанодиоксида кремния в количестве 0,03 % от массы цемента, на всех стадиях твердения повышает прочность цементного камня на 15–19 % в первые сутки, на 67–71 % на 28 сутки.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в журналах из перечня ВАК

1. **Космачев, П. В.** Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO_2 полученного плазменным методом из природных высококремнеземистых сырьевых материалов / П. В. Космачев, В. А. Власов, Н. К. Скрипникова // Известия вузов. Физика. – 2017. – Т. 60, № 2. – С. 46–50;
 2. **Космачев, П. В.** Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния / П. В. Космачев, О. В. Демьяненко, В. А. Власов, Н. О. Копаница, Н. К. Скрипникова // Вестник ТГАСУ. – 2017. – № 4 (63). – С. 139–146;
- Публикации, индексируемые в Scopus, Web of Science*
3. **Kosmachev, P.** Technological aspects of obtaining SiO_2 nanoparticles / P. Kosmachev, V. Vlasov, N. Skripnikova // AIP Conference Proceedings – 2017. – Vol. 1800, – P. 020016-1–020016-5;
 4. **Kosmachev, P. V.** Silica nanoparticles produced by DC arc plasma from a solid raw materials // Journal of Physics: Conference Series: / P. V. Kosmachev, V. A. Vlasov, N. K. Skripnikova. – 2017, Vol. 830, Iss. 1012122;
 5. **Kosmachev, P.** Obtaining Heat-Resistant Materials with the use of Silica Nanoparticles / V. Vlasov, P. Kosmachev, N. Skripnikova, V. Otmahov, K. Bezukhov // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 150–155;

Патенты

6. Способ получения нанопорошка диоксида кремния : пат. 2588208 Рос. Федерация : МПК C01B 33/18, B28B 3/00 / Власов В. А., **Космачев П. В.**, Скрипникова Н. К., Волокитин Г. Г., Волокитин О. Г., Безухов К. А. ; заявитель и патентообладатель Том. гос. архит.-строит. ун-т. – № 2015115440/05 ; заявл. 23.04.15 ; опубл. 27.06.16, Бюл. №18;
7. Плазменная установка для переработки тугоплавких силикатсодержащих материалов : пат. 169047 Рос. Федерация : МПК C03B 37/00, C03B 5/16 / Власов В. А., **Космачев П. В.**, Скрипникова Н. К., Волокитин Г. Г., Шеховцов В. В., Есенов Н. С. ; заявитель и патентообладатель Том. гос. архит.-строит. ун-т. – № 2016142147 ; заявл. 26.10.16 ; опубл. 02.03.17, Бюл. №7;

Материалы конференций

8. **Космачев, П. В.** Исследование морфологии нанопорошка SiO_2 полученного плазменным методом из кварцевого песка / Д. Р. Ненашева, П. В. Космачев // Материалы 63-й Университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2017. – С. 698–700.
9. **Космачев, П. В.** Получение наноразмерного диоксида кремния в плазме дугового разряда / П. В. Космачев // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2017. – С. 171–173.
10. **Космачев, П. В.** Получение наноразмерного оксида кремния из кремнеземсодержащего сырья в плазменном потоке / П. В. Космачев,

- В. А. Власов, Н. К. Скрипникова, Г. Г. Волокитин // Газоразрядная плазма и ее применение : тезисы докладов XIII Международной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика М. Ф. Жукова. – Новосибирск, 2017. – С. 86.
11. **Космачев, П. В.** Применение нанодисперсного SiO_2 для получения обжиговых строительных материалов с отходами металлургической промышленности / П. В. Космачев, М. А. Семеновых // Проблемы эффективного использования научного потенциала общества : сборник статей Международной научно-практической конференции. – Уфа, 2017. – С. 28–31.
12. **Космачев, П. В.** Синтез нанопорошка диоксида кремния в плазме электродугового разряда / П. В. Космачев // Наука. Технологии. Инновации : сборник научных трудов : в 9 ч. – Новосибирск, 2016. – Ч. 5. – С. 19–20.
13. **Космачев, П. В.** Синтез нанодисперсного порошка диоксида кремния в плазменном реакторе при атмосферном давлении / П. В. Космачев, Н. К. Скрипникова // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2016. – С. 148–150.
14. **Космачев, П. В.** Получение нанодисперсного порошка диоксида кремния из кварцевого песка при помощи низкотемпературной плазмы / Д. Р. Ненашева, П. В. Космачев // Материалы 62-й Университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2016. – С. 1041–1043.
15. **Космачев, П. В.** Исследование процессов плавления кварцевого песка с помощью энергии низкотемпературной плазмы / Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, П. В. Космачев, В. В. Шеховцов // Инновационные технологии в науке и образовании : материалы 4-й международной научно-практической конференции. – Улан-Удэ, 2015. – С. 98–104.
16. **Космачев, П. В.** Технологические аспекты получения наночастиц диоксида кремния / В. А. Власов, П. В. Космачев, Н. К. Скрипникова // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине : сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции. – Томск, 2015. – С. 161.