

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, МАТЕРИАЛЫ
И ОБОРУДОВАНИЕ В ЭНЕРГЕТИКЕ

В трех томах

Том III

КАЧЕСТВО ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ, ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ
И ЭКОЛОГИЯ

Монография

*Под общей редакцией
Э.Ю. Абдуллазянова, Э.В. Шамсутдинова*

Казань 2018

УДК 620.9
ББК 31
Н76

Рецензенты:

А.А. Калачев, д-р физ.-мат. наук, проф. РАН (КФТИ им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН);
А.А. Карасик, д-р хим. наук, проф. (ИОФХ им. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН);
А.А. Лопатин, канд. техн. наук, доц.
(Институт авиации, наземного транспорта и энергетики КНИТУ-КАИ)

Н76 Новые технологии, материалы и оборудование в энергетике. В 3 т.
Т. III. Качество энергоснабжения, энергоэффективность и экология: монография /
под общ. ред. Э.Ю. Абдуллазянова, Э.В. Шамсутдинова. – Казань: Казан.
гос. энерг. ун-т, 2018. – 398 с.
ISBN 978-5-89873-535-7 (т. 3)
ISBN 978-5-89873-532-6

В коллективной монографии «Новые технологии, материалы и оборудование в энергетике», посвященной 50-летию юбилею Казанского государственного энергетического университета, представлены результаты научных разработок, касающихся создания и использования новых технологий и оборудования в энергетике, а также рассмотрены вопросы совершенствования и применения в энергетической отрасли материалов с улучшенными эксплуатационными и экологическими характеристиками. Наряду с оригинальными разработками преподавателей КГЭУ в монографии представлены работы ряда ведущих отечественных и иностранных ученых.

Третий том монографии посвящен вопросам качества энергоснабжения, диагностике энергетического оборудования, технологиям и разработкам в области ресурсосбережения и энергоэффективности, а также решению экологических проблем.

Монография предназначена студентам старших курсов, магистрантам, аспирантам, научно-педагогическим работникам, а также работникам топливно-энергетического комплекса.

УДК 620.9
ББК 31

Авторы: Э.Ю. Абдуллазянов, Л.Р. Арутюнян, Р.С. Арутюнян, Д.В. Большакова, С.М. Власов, А.Ю. Власова, Л.Р. Гайнуллина, И.Ф. Галиев, Р.И. Галиев, М.Ш. Гарифуллин, А.М. Гатауллин, А.В. Голенищев-Кутузов, В.А. Голенищев-Кутузов, Е.И. Грачева, А.М. Грибков, А.В. Демин, Е.С. Дремичева, Р.Я. Дыганова, Ю.Ф. Зуев, О.С. Зуева, Д.А. Иванов, И.В. Ившин, Р.Г. Ильдарханов, В.К. Козлов, А.О. Макарова, А.М. Маклецов, Г.Д. Марданов, Ю.К. Монгуш, М. Ндайзейе, Л.А. Николаева, В.Ф. Новиков, Р.Р. Садыков, А.В. Семенников, В.П. Тутубалина, А.Е. Усачев, Н.Н. Фахреев, Д.А. Хамзина, И.Г. Хамитов, Н.Д. Чичирова, Э.В. Шамсутдинов, В.П. Шипков

ISBN 978-5-89873-535-7 (т. 3)
ISBN 978-5-89873-532-6

© Авторы, 2018
© Казанский государственный
энергетический университет, 2018

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ: ФОРМИРОВАНИЕ МИКРООКРУЖЕНИЯ

О.С. Зуева, А.О. Макарова, Ю.К. Монгуш, Ю.Ф. Зуев

Углеродные нанотрубки как универсальный наноматериал

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) являются универсальным добавочным материалом, использование которого дает возможность получать нанокпозиционные материалы с уникальными оптическими, электрическими, магнитными и каталитическими свойствами, а также с усовершенствованными эксплуатационными характеристиками [1, 2]. В частности, добавление малых количеств углеродных нанотрубок приводит к существенному увеличению прочностных параметров конструкционных и функциональных материалов, что позволяет создавать усовершенствованные строительные, полимерные и резинотехнические нанокпозиционные материалы, а также материалы, обладающие повышенной износ- и антикоррозионной стойкостью. Спектр возможных применений углеродных нанотрубок, считающихся одним из самых универсальных наноматериалов, со временем только расширяется.

Особенности строения углеродных нанотрубок определяют их уникальные свойства. Остов одностенных углеродных нанотрубок представляет собой свернутую графеновую плоскость (рис. 2.11) [1, 2].

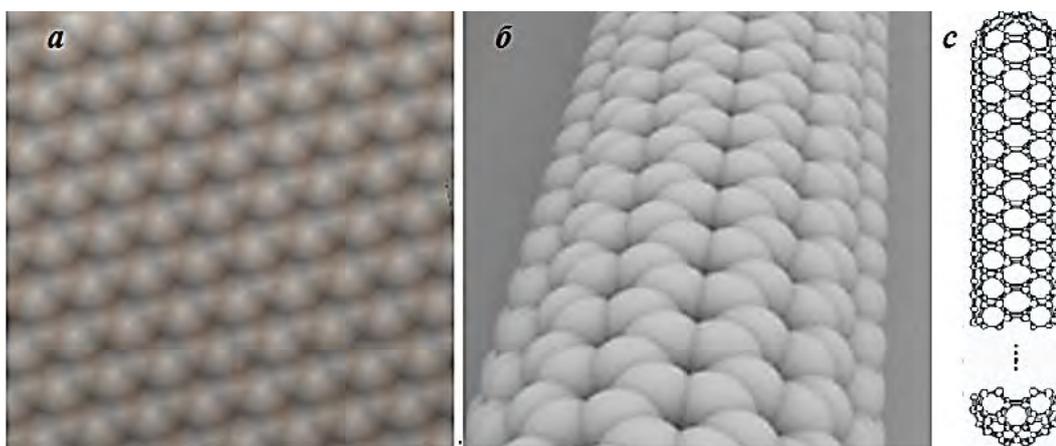


Рис. 2.11. Плоская графеновая поверхность (а), часть остова углеродной нанотрубки (б), образуемой свертыванием графеновой поверхности, схематическое изображение идеальной одностенной нанотрубки с закрытыми концами (с)

В зависимости от угла ориентации графеновой плоскости относительно оси нанотрубки, т.е. от их хиральности, нанотрубки могут быть как полупроводниками с запрещенной зоной 0,01–0,7 эВ, так и обладать металлическим типом проводимости. В результате синтеза обычно получается смесь трубок, две трети которых имеют полупроводящие свойства и одна треть – металлические. Стыковка двух нанотрубок с различной хиральностью (которая может быть осуществлена через дефектов их структуре) представляет собой *p–n*-переход размером в несколько нанометров. Существование данной возможности означает, что на основе углеродных нанотрубок могут быть созданы электронные устройства следующего поколения [3–5].

Многостенные углеродные нанотрубки состоят из нескольких графеновых плоскостей, свернутых в трубку, т.е. обычно представляют собой несколько коаксиально расположенных цилиндрических трубок, причем расстояния между соседними графеновыми слоями близки к величине 0,34 нм. По своим размерам и другим характерным особенностям углеродные нанотрубки относятся к наночастицам. В частности, у использованных нами многостенных УНТ Таунит в суспензиях поверхностно-активных веществ (ПАВ) средний внешний диаметр составлял 20–40 нм, внутренний диаметр 10–20 нм, а их средняя длина после диспергирования находилась в пределах от 200 до 1000 нм (рис. 2.12).

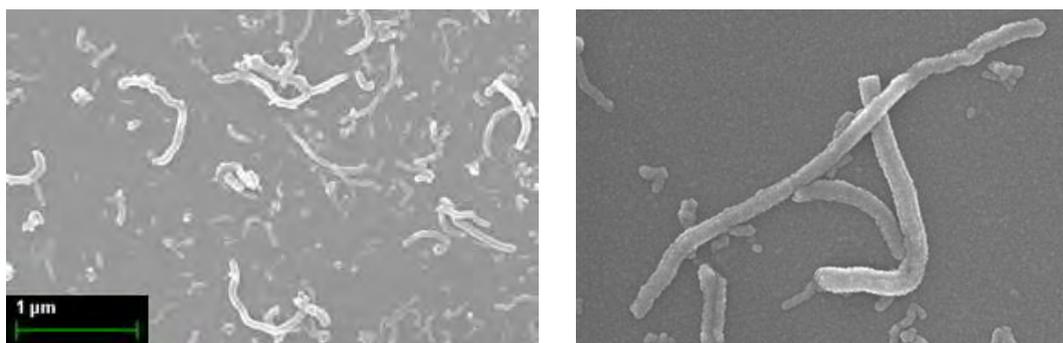


Рис. 2.12. Многостенные углеродные нанотрубки углеродного наноматериала Таунит в дисперсиях ПАВ при различном увеличении

Поскольку у наночастиц значительную часть атомов составляют атомы, находящиеся в приповерхностных слоях, свойства наноматериалов крайне чувствительны к локальному окружению. Любое его изменение, такое как поверхностный допинг, функционализация поверхности органическими функциональными группами или ее

модификация путем покрытия слоями молекул поверхностно-активных веществ, приводит к изменению электронных и фотофизических свойств наночастиц. Такая чувствительность к внешнему воздействию позволяет формирование материалов с определенными характеристиками.

Возможность управления свойствами наноструктур за счет проявления квантово-размерных эффектов, т.е. за счет использования зависимости свойств наноструктур от их размера, формы и ближайшего окружения придает нанотехнологиям особую привлекательность. Высокая чувствительность к внешнему воздействию открывает возможность не только для изменения электронных и фотофизических характеристик наночастиц, в которых имеется квантовое ограничение и высокая корреляции между носителями заряда, но и для управления этими характеристиками за счет целенаправленного формирования локального окружения.

Наряду с существованием квантово-размерного эффекта следует отметить склонность ближайшего окружения наночастиц к самоорганизации и самосборке, приводящей к появлению упорядоченных надмолекулярных структур и изменению функциональных характеристик исходных материалов. Явления самосборки и самоупорядочения атомов и молекул характерны для живой природы и лежат в основе роста биологических организмов. Использование подобных механизмов в технологических процессах может приводить к снижению материалоемкости, энергоемкости, трудоемкости и себестоимости продукции и даже стать основой для безотходного производства самых разнообразных изделий в промышленных масштабах.

Как уже было отмечено, особенности строения углеродных нанотрубок и уникальные оптические свойства полупроводниковых нанотрубок – способность генерировать излучение в ближней инфракрасной области при электрическом или световом возбуждении с определенными параметрами [6–9] – позволяют применять их для создания различных устройств в фотонике и оптоэлектронике [10, 11]. Использование углеродных нанотрубок наряду с коллоидными наноматериалами дало импульс активному развитию таких новых областей электроники, как нанофотоника, органическая, гибкая и печатная электроника [10–16]. Новые достижения в этой сфере являются базовой платформой для перспективного промышленного производства, объединяющего в себе принципы печатной техники, электроники и технологии полимерных материалов [16].

Появление методов, позволивших получать стабильные суспензии углеродных нанотрубок в дисперсиях поверхностно-активных веществ [6], привело к возможности воздействия на фотофизические характеристики нанотрубок путем изменения диэлектрических свойств внешней среды при адсорбции молекул ПАВ [17].

Еще одной областью использования в оптоэлектронике углеродных нанотрубок, стабилизированных ПАВ, является создание систем, способных нелинейно ограничивать лазерное излучение при возрастании его интенсивности, что является важным при разработке практических материалов для создания средств защиты глаз и сенсоров. Разработанные для этого суспензии ограничивают лазерный свет в широком спектральном интервале посредством рассеяния входящего излучения на светоиндуцированных неоднородностях среды. Возможности управления параметрами нелинейно-оптического ограничения через варьирование состава и свойств компонентов систем рассмотрены в работах [18, 19].

В современных энергосберегающих технологиях углеродные нанотрубки могут быть использованы для хранения и транспортировки водорода в водородной энергетике, для термоэлектрического и фотоэлектрического преобразования энергии в альтернативной энергетике, для аккумулялирования и выработки электроэнергии в суперконденсаторах и батареях и т.д. Кроме того, появились работы, указывающие на возможность использования добавок наночастиц, в том числе углеродных нанотрубок, для снижения вязкости жидких многокомпонентных систем, таких, например, как углеводородное топливо [20–24]. Уменьшение вязкости котельного топлива, приводящее к снижению энергетических затрат при его перекачке по трубопроводам, разгрузке из цистерн и подаче в котел, имеет принципиальное значение в целях энергосбережения. Дополнительный эффект от применения добавок углеродных нанотрубок, как следует из литературных данных по дизельному и биодизельному топливу [25–27], может быть связан с их каталитическими свойствами, приводящими к улучшению полноты сгорания топлива и снижению вредных выбросов в атмосферу.

Поскольку технология получения композиционных материалов, содержащих нанотрубки, требует их равномерного распределения по всему объему образца, во многих случаях УНТ и другие наноструктурированные материалы используют в виде суспензий в дисперсиях ПАВ, приготовленных с использованием ультразвука [28, 29]. Из-за особенностей применяемых технологий углеродные

нанотрубки находятся в контакте с жидкостью (вода, электролиты, ионные жидкости), содержащей поверхностно-активные вещества, меняющие свойства поверхности раздела [30]. Процесс модификации углеродных поверхностей нанотрубок (т.е. их покрытие слоями молекул, препятствующих их дальнейшей агрегации) может сопровождаться возникновением упорядоченных образований, таких как мицеллы, гемимицеллы, упорядоченные моно- и бислои и т.д. [28]. Поверхностно-активные вещества, образуя супрамолекулярные комплексы с УНТ, могут придавать им новые функциональные характеристики [31].

Нами исследованы процессы, происходящие в присутствии углеродных нанотрубок, находящихся в водных растворах различных ПАВ, в частности самоорганизация молекул ПАВ в супрамолекулярные структуры. Информация о характере взаимодействия углеродной поверхности нанотрубок с молекулами ПАВ дает возможности для контролируемого изменения свойств рассматриваемых систем, важного для всех областей технического использования углеродных нанотрубок [32–34].

Материалы и методы

Нами проведено экспериментальное изучение морфологии многокомпонентных систем вода/ПАВ/УНТ, приготовленных на основе анионных ПАВ (в качестве которых были взяты додецилсульфаты натрия SDS, лития LiDS и цезия CsDS, отличающиеся между собой только природой противоионов) и катионных ПАВ (цетилтриметиламмоний бромид, СТАВ). Концентрацию ПАВ варьировали в интервале от 1 до 100 мМ.

В качестве объектов исследования взяты многостенные углеродные нанотрубки углеродного наноматериала Таунит, (ООО «НаноТехЦентр»), диспергированные в растворах указанных ПАВ. При приготовлении растворов применяли дистиллированную воду, очищенную с помощью системы Milli Q, или дейтерированную воду Deuteriumoxid 99,9 %. Использование дейтерированной воды в ЯМР-исследованиях позволяет устранить вклад в сигнал от протонов обычной воды и дает возможность изучения сигналов от протонов, входящих в состав углеводородных цепей ПАВ.

Для получения образцов сначала при нагревании до 40 °С готовили по 2 мл водных растворов требуемого ПАВ необходимой концентрации. Далее в 1 мл каждого раствора диспергировали по 5 мг УНТ. Полученные растворы подвергались воздействию ультразвуком

в течение 10 мин на приборе Elma Sonic S 40H, затем центрифугировались на центрифуге ELMi в течение 10 мин при 10000 g. Для измерений с растворов отбирался супернатант – верхняя часть до плотного осадка. Все измерения выполнены при температуре $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Na, Li, Br) и $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Cs).

Для исследования многокомпонентных систем использованы методы кондуктометрии, тензиометрии, ЯМР и ИК-спектроскопии. Концентрационные зависимости удельной электрической проводимости определялись с помощью кондуктометра InoLab COND 7310. Для исследования поверхностного натяжения применялся аналоговый тензиометр KRUSS K6. Поверхностное натяжение измерялось по методу отрыва кольца Дю Нуи. Для каждой концентрации измерялись три значения, и находилось их среднее арифметическое.

Динамические процессы, происходящие вблизи углеродной поверхности при адсорбции молекул ПАВ и их самоагрегации в различные структуры, изучены методом ЯМР. Исследованы химические сдвиги линий ядерного магнитного резонанса протонов, дающие представление о роли их ближайшего окружения и о динамических процессах, происходящих внутри системы. Все измерения химических сдвигов выполнены на ядрах протонов ^1H на спектрометре ЯМР (AVANCE III, 600,03 МГц, «Bruker», Германия). Параметры записи спектра: ширина спектра 7111,5 Гц, количество точек 64К, число накоплений 8, период запуска 5 с, длительность 90-градусного импульса 8,3–10,7 мкс. В условиях эксперимента за счет малого времени жизни молекул ПАВ в различных состояниях (10^{-6} с) наблюдаемый сигнал представляет собой средневзвешенную сумму вкладов от молекул, находящихся в различных состояниях. Погрешность определения резонансной частоты составляла 0,1 Гц, что соответствует $0.17 \cdot 10^{-3}$ ppm.

Инфракрасные спектры водных дисперсий ПАВ, позволяющие исследовать особенности поглощения инфракрасного излучения в зависимости от его частоты и дающие информацию об изменении окружения определенных функциональных групп, снимали на приборе IRAffinity1 (Shimadzu). Разрешение прибора 4 см^{-1} , число накоплений 256. Перед измерениями образцы термостатировали при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для удаления паров атмосферной воды прибор продували сухим азотом.

Сравнительное изучение агрегации молекул анионного и катионного ПАВ методами кондуктометрии и тензиометрии

В ходе кондуктометрических измерений (рис. 2.13), отражающих процессы диффузионного переноса вещества, были получены концентрационные зависимости удельной электрической проводимости водных дисперсий анионного ПАВ (SDS, слева) и катионного ПАВ (СТАВ, справа) и суспензий углеродных нанотрубок углеродного наноматериала Таунит в дисперсиях указанных ПАВ [34].

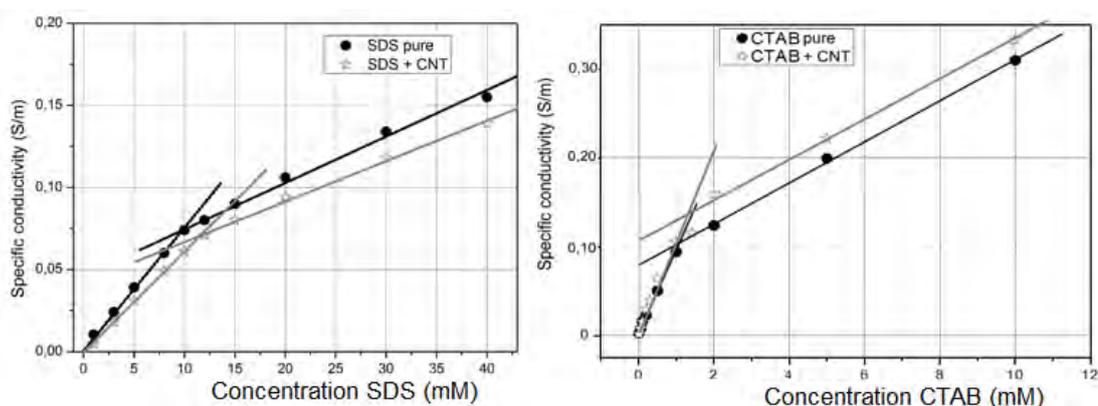


Рис. 2.13. Концентрационные зависимости удельной электрической проводимости водных дисперсий SDS (слева) и СТАВ (справа) и суспензии углеродных нанотрубок углеродного наноматериала Таунит в дисперсиях указанных ПАВ

В ходе тензиометрических исследований, выполненных при различных концентрациях ПАВ, определены значения поверхностного натяжения водных дисперсий SDS (слева) и СТАВ (справа) и суспензий углеродных нанотрубок углеродного наноматериала Таунит в дисперсиях указанных ПАВ. Результаты приведены на рис. 2.14.

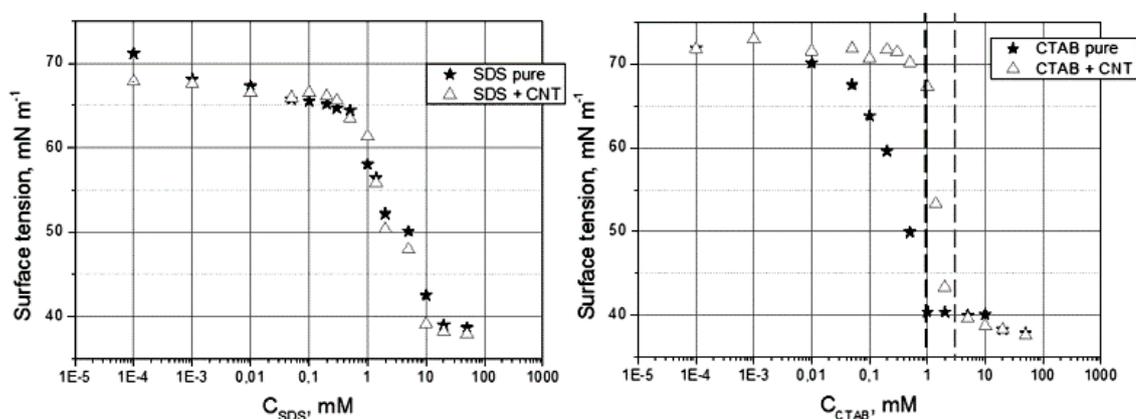


Рис. 2.14. Концентрационные зависимости поверхностного натяжения водных дисперсий SDS (слева) и СТАВ (справа) и суспензии углеродных нанотрубок углеродного наноматериала Таунит в дисперсиях ПАВ

Исследование концентрационных зависимостей электропроводности дисперсий (рис. 2.13) дает информацию о кинетических явлениях, происходящих в растворах, в том числе о процессах ассоциации ионов в мицеллы. Удельная электропроводность раствора электролита $\kappa(C)$ определяется количеством положительных и отрицательных ионов, а также подвижностью ионов в среде при воздействии электрического поля. В домицеллярной области график $\kappa(C)$ соответствует прямой линии, проходящей через точку $C = 0$.

При достижении некоторой пороговой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), происходит образование сфероидалных ассоциатов ионов ПАВ – мицелл. Ядро мицелл состоит из определенного числа N_{agg} (обычно несколько десятков) углеводородных радикалов ПАВ, а оболочка образована полярными частями молекул, ориентированными от ядра к водной фазе. В мицеллах ионных ПАВ оболочка представляет собой слой потенциалопределяющих ионов и несет электрический заряд $e N_{agg}$, частично компенсируемый до величины $q_M = e\alpha N_{agg}$ за счет притяжения противоионов и появления двойного ионного слоя. Коэффициент α называется степенью ионизации мицеллы.

При концентрациях, превышающих ККМ, удельная электропроводность дисперсий ПАВ определяется наличием еще одного вида подвижных заряженных частиц – мицелл. Изменение морфологии раствора приводит к изменению наклона графика удельной электрической проводимости, который уже не проходит через точку $C = 0$. Поэтому критическая концентрация мицеллообразования может быть найдена как точка, соответствующая перелому прямой (рис. 2.13).

Как и следовало ожидать, в отсутствие УНТ получены стандартные значения ККМ, находящиеся вблизи 8,5 мМ для SDS и 1 мМ для СТАВ. Однако введение углеродных нанотрубок выявило неожиданные особенности. В случае SDS электропроводность растворов незначительно уменьшилась во всем исследованном концентрационном диапазоне (рис. 2.13, слева), причем в процентном отношении эта разница оказалась наиболее ощутимой при малом содержании ПАВ. Уменьшение удельной электропроводности дисперсий SDS мы связываем с двумя факторами:

1) адсорбцией небольшого количества положительных противоионов Na^+ , нейтрализующих избыточный отрицательный заряд УНТ;

2) адсорбцией ионов SDS, происходящей после нейтрализации поверхности УНТ.

В области небольших концентраций ПАВ поверхность УНТ, очевидно, более предпочтительна для адсорбции SDS, чем для его нахождения в ионной форме в водной среде. При повышении концентрации SDS разница в электропроводности нивелируется, поскольку при определенной концентрации вакантные места на поверхности УНТ становятся занятыми, функционализация нанотрубки завершается и ионам SDS выше ККМ энергетически выгоднее находиться в составе мицелл в растворе. Однако часть ионов ПАВ, связанная с УНТ, остается выведенной из процессов переноса заряда и не дает вклада в удельную электропроводность. Значения ККМ за счет адсорбции части ионов ПАВ и уменьшения их реальной концентрации в объеме раствора сдвигаются ближе к значению 12 мМ.

В случае СТАВ в области домицеллярных концентраций явных изменений электропроводности не наблюдалось. Это можно объяснить:

1) отсутствием адсорбции отрицательных противоионов Br^- на отрицательно заряженной поверхности УНТ;

2) малой подвижностью и малой домицеллярной концентрацией ионов СТАВ, адсорбция которых на поверхности углеродных нанотрубок не приводит к заметным изменениям электропроводности.

В мицеллярной области электропроводность суспензий УНТ начинает превышать электропроводность чистых дисперсий ПАВ. Причину данного явления, видимо, следует искать в неоднородности строения мицелл СТАВ, т.е. в одновременном существовании мицелл с разными числами агрегации и в изменении их конформации в присутствии УНТ в сторону небольших мицеллярных образований, имеющих большую подвижность и большую степень ионизации α . Соответственно, такие мицеллы имеют больший суммарный заряд и большее число не связанных с ядром противоионов, дающих вклад в проводимость. Действительно, необходимо отметить противоречивость экспериментальных данных, полученных различными авторами для дисперсий СТАВ. Так, например, при 30 °С число агрегации молекул СТАВ в мицелле варьируется по разным данным от 70 до 120, степень ионизации мицеллы от 0,1 до 0,24, радиус мицеллы от 2,56 до 3 нм. И только значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), полученные различными авторами, достаточно единообразны и попадают в интервал 0,9–1 мМ [35, 36]. Фактически присутствие УНТ приводит к упорядочению дисперсии и к более однородному распределению мицелл по числам агрегации.

Такое поведение ПАВ в суспензиях УНТ может быть связано с возникновением наиболее оптимальных конфигураций ассоциатов ПАВ на поверхности УНТ, имеющих мицеллярное или гемимицеллярное строение. В организованных средах возникшая вблизи поверхности УНТ упорядоченность конформационных свойств мицелл за счет их взаимодействия передается по всему объему образца. Этому способствует небольшое время жизни отдельной мицеллы (10^{-5} – 10^{-3} с) в равновесной дисперсной системе. Тот факт, что часть ионов СТАВ адсорбируется на поверхности углеродных нанотрубок, приводит к кажущемуся изменению ККМ с 1 мМ для чистой дисперсии СТАВ до 1,3–1,4 мМ для суспензий УНТ в дисперсиях СТАВ.

Поверхностное натяжение в дисперсиях SDS и СТАВ при наличии углеродных нанотрубок (рис. 2.14) также ведет себя по-разному. Следует отметить, что углеродные нанотрубки при малых концентрациях ПАВ всплывают на поверхность и проявляют себя почти как поверхностно-инактивное вещество.

В случае SDS (рис. 2.14, слева) существенных различий в поведении систем с нанотрубками и без них почти не наблюдается. Это говорит о том, что межфазная поверхность и поверхность углеродных нанотрубок для ионов SDS являются одинаково предпочтительными.

В случае СТАВ (рис. 2.14, справа) концентрационные изменения поверхностного натяжения говорят о том, что поверхность углеродных нанотрубок для адсорбции ионов ПАВ является гораздо более предпочтительной. Все добавляемые ионы ПАВ уходят на функционализацию УНТ и до межфазной границы вода-воздух ионы СТАВ не доходят. И только после достижения ККМ, когда часть нанотрубок начинает уходить вглубь раствора, поверхностное натяжение воды начинает меняться за счет появления ионов на поверхности раздела.

Отметим, что в данном эксперименте для полной функционализации УНТ на поверхности и в объеме раствора потребовалась гораздо большая концентрация СТАВ, чем при исследовании электропроводности, где фиксируются изменения, происходящие только в объеме раствора. Критическая концентрация мицеллообразования изменилась для дисперсий в данном случае с 1 до 3 мМ.

Следует отметить также значительную разницу в величине тангенса угла наклона линейного участка спада поверхностного натяжения для дисперсий и суспензий, связанную с емкостью насыщенного мономолекулярного слоя и с величиной площади,

занимаемой одной молекулой. Полученные экспериментальные данные говорят о значительном увеличении плотности и упорядоченности молекул мономолекулярного слоя на межфазной границе в присутствии углеродных нанотрубок. Это факт свидетельствует о возможности управления с помощью УНТ свойствами мономолекулярного слоя, создаваемого в дисперсиях СТАВ на межфазной границе вода-воздух.

Изучение морфологии многокомпонентных систем вода/ПАВ/УНТ методом ЯМР

Экспериментальное изучение динамических процессов, происходящих на поверхности углеродных нанотрубок при их модификации анионными поверхностно-активными веществами, в качестве которых были взяты додецилсульфаты натрия SDS, лития LiDS и цезия CsDS, отличающиеся между собой только природой противоионов, было проведено методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В результате проведенных измерений сформирован массив данных по химическим сдвигам отдельных резонансных линий протонов исследуемых ПАВ в диапазоне концентраций ПАВ от 1 до 100 мМ как в отсутствие УНТ, так и при наличии УНТ. Анализ концентрационных зависимостей химических сдвигов протонов ПАВ и откликов химических сдвигов на присутствие углеродных нанотрубок (т.е. их разницы в указанных случаях при той же концентрации) позволил изучить процессы адсорбции молекул ПАВ на поверхности нанотрубок и их самоагрегации в мицеллярные образования, появляющиеся в дисперсиях ПАВ, и, возможно, на поверхности углеродных нанотрубок.

Структурная формула иона додецилсульфата может быть записана как $\text{SO}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-CH}_3$, поэтому наблюдаемые химические сдвиги обусловлены наличием четырех неэквивалентных положений протонов в молекуле ПАВ, а именно:

- а) протонов наиболее близкого к головной группе SO_4 звена углеводородной цепи, обозначаемого как $\alpha\text{-CH}_2$;
- б) протонов следующего после него звена $\beta\text{-CH}_2$;
- в) протонов почти эквивалентных звеньев средней части молекулы;
- г) протонов хвостового звена CH_3 молекулы.

В случае додецилсульфата натрия максимальное отклонение химических сдвигов отмечены для протонов наиболее близкого к головной группе SO_4 звена углеводородной цепи $\alpha\text{-CH}_2$. Концентрационная зависимость отклика химических сдвигов протонов

на присутствие УНТ, наблюдавшаяся у протонов α -CH₂ групп, продемонстрирована на рис. 2.15 (слева). Некоторые, но гораздо более слабые изменения наблюдались и для звена β -CH₂. В то же время изменений химических сдвигов для протонов других групп не было отмечено.

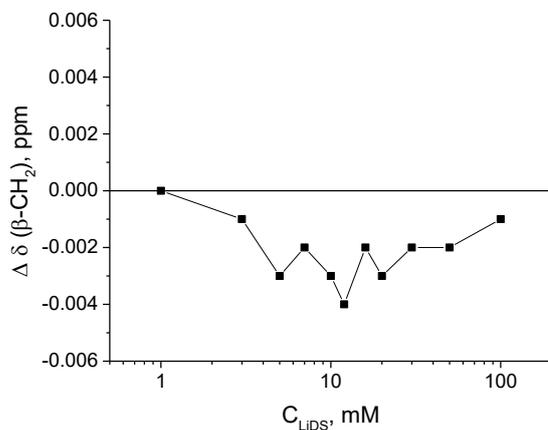


Рис. 2.15. Разница химических сдвигов протонов группы α -CH₂ додецилсульфата натрия (слева) и протонов группы β -CH₂ додецилсульфата лития (справа) при наличии и в отсутствие нанотрубок в растворе при одной и той же концентрации ПАВ

В случае додецилсульфата лития максимальные отклонения химических сдвигов, обусловленные присутствием углеродных нанотрубок, наоборот, наблюдаются от протонов β -CH₂ групп, а не от протонов α -CH₂ групп. Концентрационная зависимость откликов химических сдвигов протонов β -CH₂ групп на присутствие углеродных нанотрубок представлена на рис. 2.15, справа.

У додецилсульфата цезия четко прослеживаются сдвиги резонансных линий протонов, находящихся во всех четырех неэквивалентных положениях (рис. 2.16). Следует отметить и тот факт, что максимальная величина откликов химических сдвигов на присутствие углеродных нанотрубок в этом случае значительно больше, а значит взаимодействие молекул CsDS с поверхностью нанотрубок гораздо сильнее.

Тот факт, что в случае додецилсульфата натрия максимальное отклонение химических сдвигов отмечены для протонов наиболее близкого к головной группе SO₄ звена углеводородной цепи α -CH₂ говорит о том, что адсорбция молекул SDS протекает совсем не так, как это было первоначально предположено в работе [13] и до сих пор

считается правильным многими авторами. Ранее из соображений химического средства считалось, что молекулы SDS своими гидрофобными углеводородными хвостами взаимодействуют с гидрофобной поверхностью нанотрубок, экранируя их от контакта с водой, а головные гидрофильные группы ПАВ обращены к водной фазе, способствуя сольubilизации УНТ. Было высказано также предположение о бесструктурной случайной адсорбции молекул ПАВ с полуупорядоченным расположением головных и хвостовых групп [28].

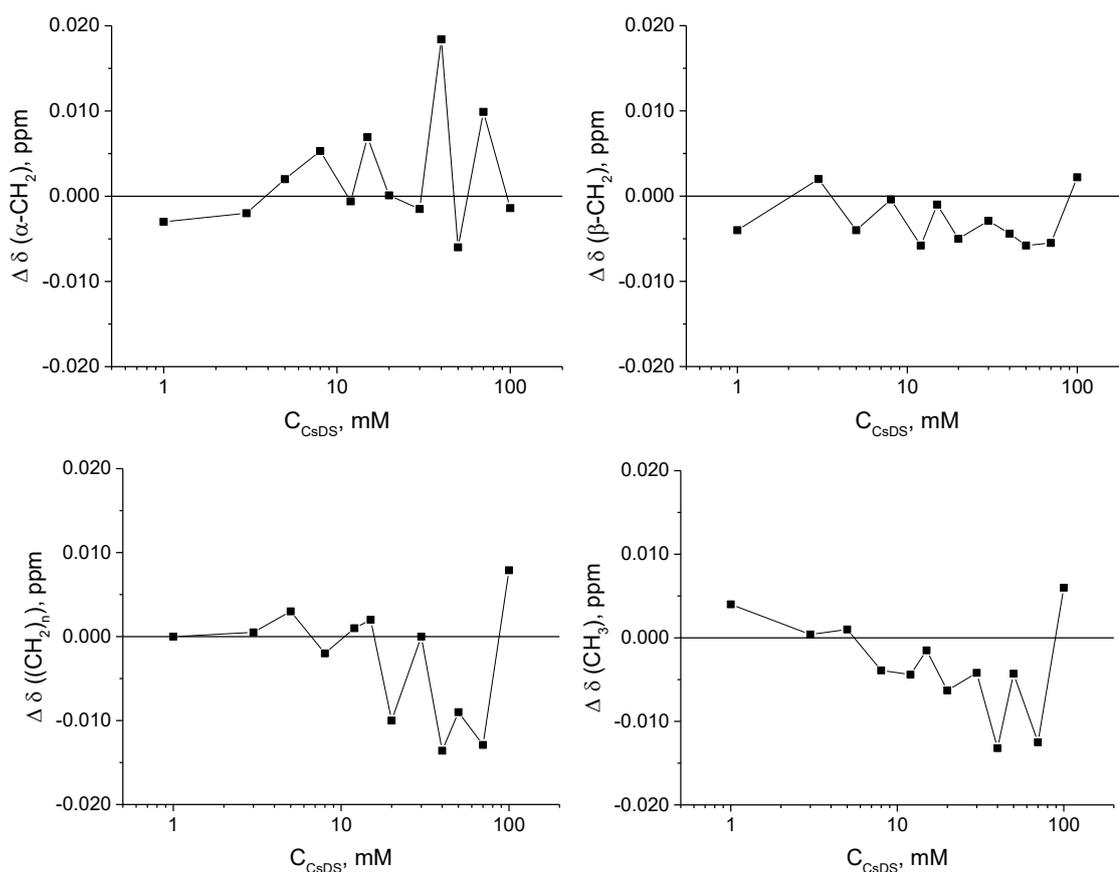


Рис. 2.16. Разница химических сдвигов CsDS при наличии и в отсутствие нанотрубок в растворе при одной и той же концентрации ПАВ для всех неэквивалентных положений протона

С одной стороны, поскольку нанотрубки неплохо диспергируются с помощью SDS [29], можно сделать вывод о том, что головные группы молекул ПАВ действительно повернуты к водной среде. Но с другой стороны, полученные нами данные говорят о том, что молекулы ПАВ взаимодействуют с поверхностью нанотрубок не хвостовыми, а головными группами. Это означает, что доминирующий механизм адсорбции будет другим. Можно предположить, что поверхности

нанотрубок покрываются слоем сплюснутых мицелл, подобно адсорбции молекул SDS на поверхности сапфира, исследованной в работе [37]. Микроснимки подобных образований на поверхности нанотрубок при их функционализации другим амфифильным соединением приведены в [38]. Кроме того, можно предположить наличие адсорбции на углеродных нанотрубках не только макроионов ПАВ, но и некоторого количества противоионов натрия с возможным восстановлением целостности макромолекулы. Наблюдавшееся нами существенное относительное изменение удельной электрической проводимости дисперсий додецилсульфата натрия при малых концентрациях ПАВ в присутствии нанотрубок может быть объяснено только значительным уменьшением в растворе числа носителей обоих знаков. Следует отметить, что в адсорбции положительных противоионов натрия нет ничего удивительного, поскольку по существующим литературным данным поверхность нанотрубок в водных растворах заряжена отрицательно. Адсорбированный противоион натрия за счет кулоновского взаимодействия притягивает к себе ион ПАВ, восстанавливая на некоторое время (поскольку все процессы носят динамический характер) целостность молекулы. Именно поэтому мицеллы могут иметь сплюснутую форму, являясь по сути переходным вариантом от гемимицелл к мицеллам. За счет таких процессов в целом подвижность противоионов в присутствии нанотрубок уменьшается.

В случае додецилсульфата лития можно предположить следующую картину. Сильно гидратированные противоионы лития не могут адсорбироваться на поверхности нанотрубок. Однако наличие противоионов лития вблизи поверхности заставляет головные группы оторваться от поверхности для взаимодействия с ними. Именно поэтому максимальный отклик химического сдвига наблюдается не для α -CH₂ групп, а β -CH₂ групп. Для остальной части ионов характерна бесструктурная адсорбция с полуупорядоченным расположением головных и хвостовых групп, рыхлая для молекул додецилсульфата лития из-за того, что головные и хвостовые части не сильно связаны с нанотрубками.

Немного другая картина наблюдается для додецилсульфата цезия. Замечено [17], что добавление цезия к SDS более эффективно изолирует углеродные нанотрубки от прямого контакта с молекулами воды.

Судя по полученным нами данным, доминирующий механизм адсорбции CsDS характеризуется сильным взаимодействием всех частей молекулы с поверхностью нанотрубок. Это означает, что часть противоионов может адсорбироваться на поверхности нанотрубок, соединяясь при этом с ионом ПАВ и образуя достаточно устойчивую электронейтральную молекулу. Далее уже за счет более слабых взаимодействий молекула ПАВ располагается почти параллельно плоскости углеродного листа. В результате ионы ПАВ достаточно бесструктурно, но плотно адсорбируются на поверхности. Поэтому использование CsDS приводит к модификации поверхности углеродных нанотрубок при гораздо меньших концентрациях.

Изучение откликов химических сдвигов протонов, входящих в состав ионов трех гомологичных ПАВ, различающихся только природой противоиона, при их взаимодействии с поверхностью углеродных нанотрубок говорит о том, что доминирующие механизмы взаимодействия молекул ПАВ с поверхностью нанотрубок зависят от природы противоионов. В частности, молекулы додецилсульфата натрия в основном взаимодействуют с поверхностью нанотрубок не хвостовыми, а головными группами, а значит, можно предположить, что поверхности нанотрубок покрываются слоем сплюснутых мицелл. В других случаях более вероятна случайная бесструктурная адсорбция молекул ПАВ с полуупорядоченным расположением головных и хвостовых групп, рыхлая для молекул додецилсульфата лития или с облепляющими поверхность молекулами додецилсульфата цезия. Предположено, что модификация поверхности нанотрубки связана с процессами, носящими динамический характер: адсорбцией некоторой части противоионов и восстановлением целостности определенного числа молекул ПАВ.

Эти факты подтверждаются измерениями коэффициента самодиффузии D , проведенными для случая всех трех исследованных ПАВ, а также их отклонений, обусловленных присутствием углеродных нанотрубок. Измерения выполнены с датчиком ТХІ, оснащенный системой управления градиентных импульсов. Для исследования концентрационных зависимостей коэффициента самодиффузии применена импульсная последовательность «стимулированное эхо» с биполярными градиентами и с задержкой продольного вихревого потока (BPP-LED). Результаты представлены на рис. 2.17.

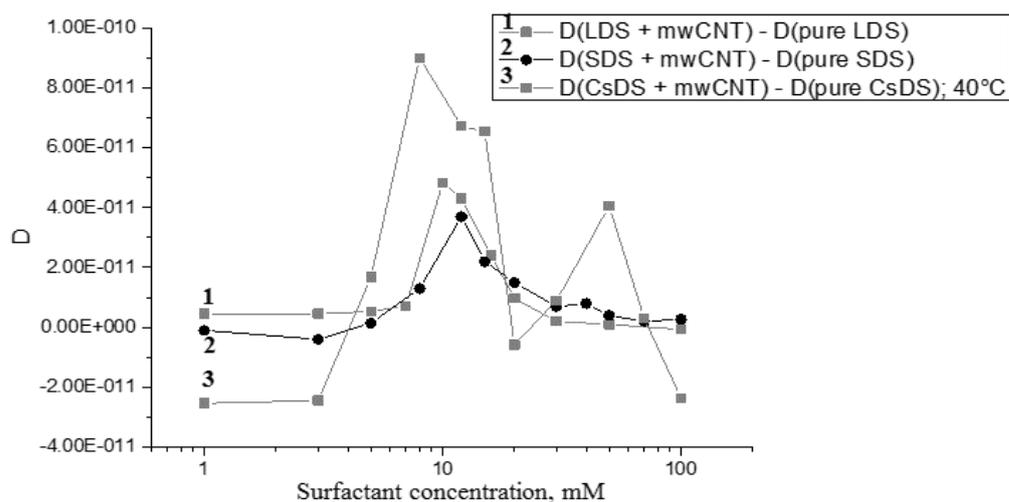


Рис. 2.17. Концентрационная зависимость разницы коэффициентов самодиффузии ионов ПАВ в присутствии углеродных нанотрубок и без них для додецилсульфатов натрия, лития и цезия

В районе малых концентраций углеродных нанотрубок подвижности ионов ДСН и особенно ионов ДСЦ несколько меньше, чем в их отсутствие. Такое поведение мы связываем с адсорбцией на углеродных нанотрубках не только макроионов ПАВ, но и некоторого количества противоионов натрия или цезия с возможным восстановлением целостности макромолекулы. Адсорбированный противоион за счет кулоновского взаимодействия притягивает к себе ион ПАВ, восстанавливая на некоторое время (поскольку все процессы носят динамический характер) целостность и образуя электро-нейтральную молекулу, связанную с нанотрубкой. За счет таких процессов в целом подвижность противоионов в присутствии нанотрубок уменьшается.

Изменение морфологии многокомпонентных систем при добавлении солей щелочных металлов

Изучение возможностей управления свойствами локального окружения углеродных нанотрубок за счет изменения структуры мицеллярных образований ПАВ в присутствии внешнего электролита – солей различных щелочных металлов проведено нами методом инфракрасной спектроскопии [33]. Инфракрасные спектры водных дисперсий ПАВ, позволяющие исследовать особенности поглощения инфракрасного излучения в зависимости от его частоты и дающие информацию об изменении окружения определенных функциональных

групп снимали на приборе IRAffinity1 (Shimadzu). В качестве внешнего электролита использовали хлориды щелочных металлов: NaCl, CsCl, RbCl и LiCl (Sigma). Были получены инфракрасные спектры поглощения водных растворов додецилсульфата натрия SDS в присутствии хлоридов щелочных металлов, а также спектры поглощения суспензий УНТ в растворах указанных солей в диапазоне частот от 1000 до 3000 см^{-1} .

Анализовались полосы поглощения функциональных групп SDS. Исследованы полосы поглощения, соответствующие симметричным (вблизи 1060 см^{-1}) и асимметричным (1200–1260 см^{-1}) валентным колебаниям группы SO_2 , деформационным колебаниям воды (1600–1700 см^{-1}), симметричным и асимметричным валентным колебаниям групп CH_2 (вблизи 2850 и 2920 см^{-1}), асимметричным валентным колебаниям группы CH_3 (вблизи 2960 см^{-1}). Положения и полуширины полос здесь и далее определены по второй производной спектров поглощения. Приведенные на рис. 2.18–2.20 полосы поглощения растворов (в отсутствие УНТ) указаны сплошными линиями и пронумерованы простыми цифрами. Полосы поглощения суспензий (с диспергированными углеродными нанотрубками) указаны пунктирными линиями и пронумерованы штрихованными цифрами. Для удобства сопоставления изменений, вызванных влиянием солей, представленные спектры нормированы на интенсивность полосы асимметричных валентных колебаний групп CH_2 (2920 см^{-1}).

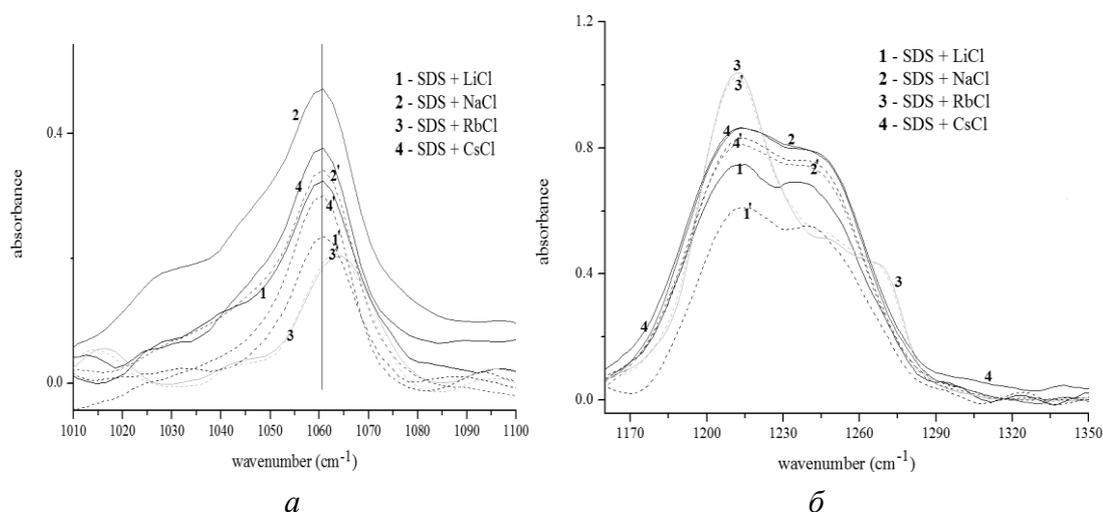


Рис. 2.18. Инфракрасные спектры поглощения валентных колебаний групп SO_2 : *a* – симметричная область; *б* –асимметричная область

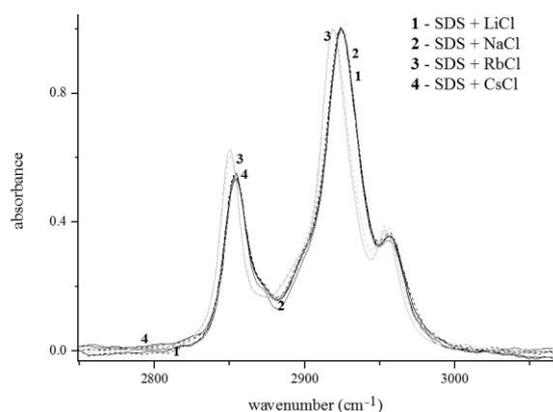


Рис. 2.19. Инфракрасные спектры поглощения в области валентных колебаний групп CH_2 и асимметричных валентных колебаний групп CH_3

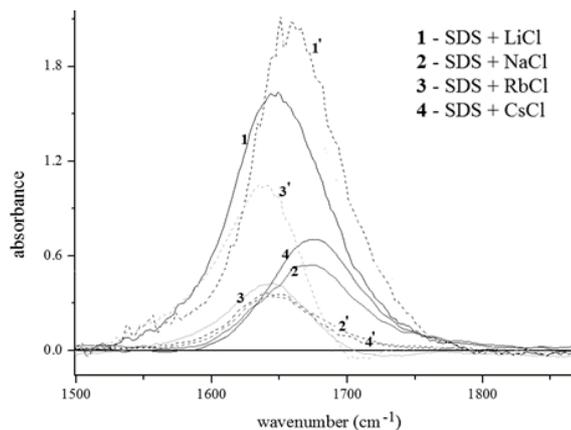


Рис. 2.20. Инфракрасные спектры поглощения в области деформационных колебаний воды

На рис. 2.19 представлены нормированные спектры в области поглощения алифатических групп растворов SDS и суспензий УНТ/SDS с различными солями. Из графиков следует, что спектры растворов SDS с солями LiCl, NaCl, CsCl близки между собой, различаясь небольшими сдвигами максимумов поглощения. Присутствие УНТ сказывается на величине сдвигов в небольшой степени. В то же время в присутствии соли RbCl наблюдаются более выраженные сдвиги максимумов всех компонент спектров. Кроме того, меняется форма спектров: полосы становятся уже, а соотношение их изменяется.

В растворах SDS с катионами Li, Na, Cs наблюдается систематический сдвиг положения полос алифатических групп в низкочастотном направлении, свидетельствующий о росте упорядоченности алифатических хвостов в мицеллах SDS. Последовательность названных катионов в порядке роста сдвигов полосы соответствует их расположению в ряду Гофмейстера. Исключение составляет Rb, который в ряду занимает промежуточное положение между K и Cs, однако согласно представленным данным вызывает намного больший сдвиг и сужение полос алифатических групп, чем остальные соли. Однако известно, что последовательность ионов в лиотропных рядах не является строго постоянной и может изменяться в зависимости от состава растворителя и условий (pH раствора, концентрация соли, температура), что и наблюдается в данной работе.

Положение максимума асимметричных валентных колебаний групп CH_2 для раствора SDS с катионами Rb составляет 2918 см^{-1} , а асимметричных валентных колебаний групп CH_3 – 2956 см^{-1} , что

соответствует высокоупорядоченному состоянию алифатических групп в all-trans конформации [39]. Положение максимумов асимметричных валентных колебаний метиленовых групп SDS с остальными противоионами близко к значению 2924 см^{-1} , что соответствует жидкокристаллическому состоянию, наблюдаемому в мицеллах.

Различие в упорядоченности алифатических групп проявляется также в полуширине полос, которая для полосы асимметричных валентных колебаний групп CH_2 в растворе с катионами Rb составляет $18,1\text{ см}^{-1}$ (что соответствует высокой упорядоченности), а при переходе от Li к Cs меняется от $21,7$ до $21,4\text{ см}^{-1}$.

Согласно имеющимся в литературе данным, рост упорядоченности алифатических групп SDS в ряду противоионов Li, Na, K, Cs связан с уменьшением гидратного радиуса этих катионов и с более плотной упаковкой молекул SDS в мицеллах [40]. Ион Rb в этом ряду занимает промежуточное положение между ионами K и Cs, следовательно, его влияние на упорядоченность алифатических групп должно быть соответствующим, однако этого не наблюдается.

В суспензиях УНТ/SDS положение максимумов полос алифатических групп SDS следует той же тенденции, что и в растворах, понижаясь при переходе от Li к Cs и Rb. При этом абсолютные значения положения максимумов в суспензиях УНТ/SDS в среднем несколько выше, чем в растворах SDS, что указывает на менее плотную упаковку и более высокую гидратированность этих групп в суспензиях УНТ. Это может означать, что в суспензиях УНТ присутствует фракция молекул SDS с меньшей плотностью упаковки, чем в чисто мицеллярном растворе. Эта фракция, по-видимому, образована молекулами, связанными с поверхностью УНТ.

Спектры поглощения головных групп SDS в области колебаний асимметричных валентных колебаний групп SO_2 представлены на рис. 2.18, б. Полоса $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ состоит из трех компонент: 1208 , 1250 и 1270 см^{-1} . В литературе имеются сведения, что расстояние между компонентами 1208 и 1250 см^{-1} и отношение их интенсивностей зависит от конформации головных групп SDS [39, 41]. В представленных нами спектрах в пределах точности измерений различия величин расщепления не наблюдается. Постоянно и отношение интенсивностей компонент 1208 и 1250 см^{-1} . Однако и здесь исключение составляют растворы и суспензии с катионами Rb. Интенсивность компоненты 1249 см^{-1} в указанных растворах резко уменьшается, но одновременно

увеличивается интенсивность компоненты 1270 см^{-1} . Усиление интенсивности этой компоненты относят к проявлению отталкивающего взаимодействия между SO_2 -группами, которое также может быть следствием более плотной упаковки головных групп в данной системе [40].

На рис. 2.18, *a*, представлены спектры поглощения в области симметричных валентных колебаний SDS.

Наблюдается систематический низкочастотный сдвиг положения максимума в ряду Li, Na, Cs, указывающий на уменьшение электростатического отталкивания между группами SO_2 . Причиной этого, как уже указывалось выше, является более полная компенсации заряда этих групп противоионами меньшего радиуса. Положение максимума полосы $\nu_s(\text{SO}_2)$ в присутствии катионов Li, Na, Cs приблизительно соответствует значению 1060 см^{-1} , что наблюдается при отсутствии латерального взаимодействия между группами [39]. Система с катионами Rb здесь также выпадает из общей зависимости. Здесь наблюдается более выраженный высокочастотный сдвиг полосы, указывающий на усиление электростатического взаимодействия между этими группами. В присутствии CNT зависимость, в целом, сохраняет свой вид.

На рис. 2.20 представлены разностные спектры в области деформационных колебаний воды. Характерной особенностью представленных разностных спектров является то, что при вычитании спектра водного раствора соли из спектров SDS или УНТ/SDS с соответствующей солью не удается добиться полной компенсации поглощения воды. Причину мы видим в изменении спектральных свойств воды под действием компонент раствора. В присутствии SDS спектральные свойства воды отличаются от таковых в растворе без SDS, что может быть результатом связывания ионов соли на поверхности мицелл SDS и уменьшения концентрации ионов соли в объеме. В присутствии УНТ влияние химической природы соли ослабевает. Из рисунка следует, что использованные соли по-разному взаимодействуют с мицеллами SDS и вносят разные изменения в системы УНТ/SDS. Воздействие солей приводит к достаточно сильным изменениям морфологии раствора и требует дальнейшего изучения.

Выводы

Исследование химических сдвигов линий ЯМР и инфракрасных спектров поглощения водных дисперсий углеродных нанотрубок в присутствии ПАВ и солей щелочных металлов в диапазоне частот

от 1000 до 3000 см⁻¹ выявило изменения структуры мицелл, зависящие от вида добавляемых противоионов. Показано, что при диспергировании углеродных нанотрубок адсорбция молекул SDS носит мицеллярный характер. Кроме того, проведенные исследования показали, что при добавлении солей мицеллы, связанные с углеродной поверхностью, изменяют свою структуру. Обнаружено, что добавление солей приводит к более плотной упаковке молекул ПАВ в мицеллы, причем к наиболее высокоупорядоченному состоянию приводит добавление солей рубидия.

Сравнение поведения дисперсий SDS и СТАВ при наличии углеродных нанотрубок и без них вкупе с имеющимися данными о поведении молекул SDS на углеродной поверхности позволило сделать вывод о сильном влиянии углеродных нанотрубок на агрегационные свойства мицелл СТАВ. Это влияние выражается в изменении их структуры в присутствии УНТ в сторону небольших мицеллярных образований, имеющих большую подвижность и большую степень ионизации. Причиной такого поведения может быть возникновение на поверхности УНТ наиболее оптимальных конфигураций ассоциатов ПАВ, имеющих мицеллярное или гемимицеллярное строение. Кроме того, определенную роль играет наличие организованной дисперсионной среды, за счет которой возникающая вблизи поверхности УНТ упорядоченность передается по всему объему образца.

Изменение морфологии мицелл дает возможности управления характеристиками локального окружения углеродных нанотрубок и, в конечном итоге, электронными и фотофизическими свойствами углеродных нанотрубок путем варьирования ПАВ и с помощью добавления внешнего электролита.

Список литературы

1. Полимерные нанокомпозиты / под ред. Ю.-В. Май, Ж.-Ж. Ю. М.: Техносфера, 2011. 688 с.
2. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
3. Chico L., Crespi V.H., Benedict L.X., Louie S.G., Cohen M.L. Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions // Physical Review Letters. 1996. Vol. 76(6). P. 971–974.
4. Yao Z., Postma H.W.C., Balents L., Dekker C. Carbon nanotube intramolecular junctions // Nature. 1999. Vol. 402. P. 273–276.

5. *Advanced Nanoelectronics* / Eds. Ismail R., Ahmadi M.T., Anwar S. Boca Raton: CRC Press, 2016. 456 p.
6. O'Connell, M.J., et al. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes // *Science* 2002. Vol. 297. P. 593–596.
7. Brandao-Silva A.C., et al. Near infrared nonlinear refractive index dispersion of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotube colloids // *Carbon*. 2014. Vol. 77. P. 939–946.
8. Valadão D. R.B., et al. Investigation of the electronic nonlinear refraction index of single-wall carbon nanotubes wrapped with different surfactants // *Opt. Mater. Express*. 2012. Vol. 2(6). P. 749–756.
9. Zeng Q., et al. Carbon nanotube arrays based high-performance infrared photodetector [Invited] // *Opt. Mater. Express*. 2012. Vol. 2(6). P. 839–848.
10. Avouris P., Freitag M., Perebeinos V. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics // *Nature Photonics*. 2008. Vol. 2. P. 341–350.
11. Avouris P., Martel R. Progress in carbon nanotube electronics and photonics // *MRS Bull*. 2010. Vol. 35. P. 306–313.
12. Chae S.H., Lee Y.H. Carbon nanotubes and graphene towards soft electronics // *Nano Convergence*. 2014. Vol. 1. P. 15–41.
13. Yang J., Choi M.K., Kim D.-H., Hyeon T. Designed Assembly and Integration of Colloidal Nanocrystals for Device Applications // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. P. 1176–1207.
14. Zhu J, Hersam M.C. Assembly and Electronic Applications of Colloidal Nanomaterials // *Adv Mater*. 2017. Vol. 29. № 1603895.
15. Chen K.; Gao W.; Emaminejad S.; Kiriya D.; Ota H.; Nyein H. Y. Y.; Takei K.; Javey A. Printed carbon nanotube electronics and sensor systems // *Adv. Mater*. 2016. Vol. 28. P. 4397–4414.
16. Мыррин В.Н. Органическая и печатная электроника: на волне успеха // *Полимерные материалы*. 2014. № 3. С.14-18.
17. Duque J.G., Densmore C.G., Doorn S.K. Saturation of Surfactant Structure at the Single-Walled Carbon Nanotube Surface // *J. Am. Chem. Soc*. 2010. Vol. 132. P. 16165–16175.
18. Venediktova A.V., Vlasov A.Yu., Obraztsova E.D., Videnichev D.A., Kislyakov I.M., Sokolova E.P. Stability and optical limiting properties of single-wall carbon nanotubes dispersion in a binary water-glycerol solvent // *Appl.Phys.Lett*. 2012. Vol. 100. № 251903
19. Vlasov A.Yu., Venediktova A.V., Videnichev D.A., Kislyakov I.M., Obraztsova E.D., Sokolova E.P. Effects of antifreezes and bundled material on the stability and optical limiting in aqueous suspensions of carbon nanotubes // *Physica Status Solidi (B)*. 2012. Vol. 249. P. 2341–2344.

20. Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V., Makarova A.O. Nanomaterial Effect Study in the Viscosity Characteristics of Fuel Oil and Alternative Fuels Used at Fuel and Energy Complex Enterprises // *Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. Vol. 11. P. 2950–2954.
21. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. и др. Влияние присадок на основе углеродных нанотрубок на реологические характеристики жидкого котельного топлива // *Химия и технология топлив и масел*. 2016. № 5. С. 15–19.
22. Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V. Improvement of Liquid Organic Fuel Oils Operational Characteristics with Additives // *Materials Science Forum*. 2016. Vol. 870. P. 666–670.
23. Zvereva E.R., Khabibullina R.V., Akhmetvalieva G.R., Makarova A.O., Zueva O.S. Influence of Nanoadditives on Rheological Properties of Fuel Oil // *Advances in Engineering Research*. 2017. Vol. 133. P. 914–920
24. Zvereva E.R., Khabibullina R.V., Zueva O.S. Nano Additives Influence on Fuel Oil Properties // *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 265. P. 374–378.
25. Basha J.S., Anand R.B. Performance, emission and combustion characteristics of a diesel engine using Carbon Nanotubes blended Jatropa Methyl Ester Emulsions // *Alexandria Engineering Journal*. 2014. Vol. 53(2). P. 259–273
26. Shaafi T., Sairam K., Gopinath A., Kumaresan G., Velra R. Effect of dispersion of various nanoadditives on the performance and emission characteristics of a CI engine fuelled with diesel, biodiesel and blends—A review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015. Vol. 49. P. 563–573.
27. EL-Seesy A.I., Abdel-Rahman A.K., Bady M., Ookawara S. The Influence of Multi-walled Carbon Nanotubes Additives into Non-edible Biodiesel-diesel Fuel Blend on Diesel Engine Performance and Emissions // *Energy Procedia*. 2016. Vol. 100. P. 166–172.
28. Vaisman L., Wagner H.D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 128–130. P. 37.
29. Зуева О.С. и др. Структура и свойства водных дисперсий додецилсульфата натрия с углеродными нанотрубками // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016. № 5. С. 1208–1215.
30. Губайдуллин А.Т. и др. Структура и динамика концентрированных мицеллярных растворов додецилсульфата натрия // *Известия АН. Серия химическая*. 2016. № 1. С. 158–166.
31. Зуева О.С., Сальников В.В., Осин Ю.Н., Зуев Ю.Ф. Влияние углеродных нанотрубок на супрамолекулярные структуры поверхностно-активных веществ // *Жидк. крист. и их практич. исполъз.* 2016. Т. 16 (1). С. 90–96.
32. Borovskaya A.O., Idiatullin B.Z., Zueva O.S. Carbon nanotubes in the surfactants dispersion: formation of the microenvironment // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. Vol. 690. № 012030.

33. Zueva O.S., Makarova A.O., Faizullin D.A. Creating Carbon Nanotubes Microenvironment in Surfactant Water Solutions // *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 265. P. 342–347.
34. Zueva O.S., Mongush Yu.K., Makarova A.O. Carbon nanotubes microenvironment in ionic surfactant water solutions // *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 284. P.767–772.
35. Bunton C.A., Nome F., Quina F.N., Romsted L.S. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces // *Accounts of Chemical Research*. 1991. Vol. 24 (12) P. 357–364.
36. Pisárčik M., Devínsky F., Pupák M. Determination of micelle aggregation numbers of alkyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate surfactants using time-resolved fluorescence quenching // *Open Chem*. 2015. Vol. 13. P. 922–931.
37. Li N., Thomas R.K., Rennie A.R. Effect of pH, surface charge and counter-ions on the Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate to the Sapphire/Solution Interface // *J. Colloid Interface Sci*. 2012. Vol. 378. P. 152–158.
38. Mackiewicz N., Surendran G., Remita H., Keita B., Zhang G., Nadjo L., Hagège A., Doris E., Mioskowski C. Supramolecular Self-Assembly of Amphiphiles on Carbon Nanotubes: A Versatile Strategy for the Construction of CNT/Metal Nanohybrids, Application to Electrocatalysis // *J. Am. Chem. Soc*. 2008. Vol. 130. P. 8110–8111.
39. Viana R.B., da Silva A.B.F., Pimentel A.S. Infrared Spectroscopy of Anionic, Cationic, and Zwitterionic Surfactants // *Advances in Physical Chemistry*. 2012. Vol. 2012. № 903272
40. Pandey S., Bagwe R.P., Shah D.O. Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 267. P 160–166.
41. Scheuing D.R., Weers J.G. A Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Dodecyltrimethylammonium Chloride/Sodium Dodecyl Sulfate Surfactant Mixtures // *Langmuir*. 1990. Vol. 6. P. 665–671.

Научное издание

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, МАТЕРИАЛЫ
И ОБОРУДОВАНИЕ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Монография

В трех томах

Том III

КАЧЕСТВО ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЯ, ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ
И ЭКОЛОГИЯ

*Под общей редакцией
Э.Ю. Абдуллазянова, Э.В. Шамсутдинова*

Редактор *Е.С. Дремичева*
Компьютерная верстка *Т.И. Лунченкова*
Дизайн обложки *Ю.Ф. Мухаметшина*

Подписано в печать 21.12.2018.

Формат 60 × 84/16. Гарнитура «Times». Вид печати РОМ. Бумага ВХИ.
Усл. печ. л. 23,13. Уч.-изд. л. 17,30. Тираж экз. Заказ № 5141

Редакционно-издательский отдел КГЭУ,
420066, Казань, Красносельская, 51