

УДК 544.774

**ИССЛЕДОВАНИЕ СУСПЕНЗИЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК:
ОБРАЗОВАНИЕ МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИЗ АГРЕГАТОВ ПАВ**

¹Зуева О.С., ²Осин Ю.Н., ^{2,3}Сальников В.В., ³Зуев Ю.Ф.

¹Казанский государственный энергетический университет, Казань, e-mail: ostefzueva@mail.ru;

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань,
e-mail: yury.osin@gmail.com, salnikov_russ@yahoo.com;

³Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦРАН, Казань, e-mail: yufzuev@mail.ru

Существование внутренней квазиструктуры в дисперсиях ПАВ, обусловленной стремлением молекул ПАВ к самоассоциации, в значительной степени определяет их многие технические приложения. Однако, если при синтезе нанообъектов ее наличие позволяет управлять происходящими процессами, добываясь нужного результата, в процессах диспергирования углеродных нанотрубок использование относительно больших концентраций ПАВ может приводить к непредсказуемым последствиям. В то же время рентабельность производства нуждается в дешевизне применяемых углеродных наноматериалов, диспергирование которых требует больших концентраций ПАВ и простоты технических условий приготовления суспензий. Методами электронной спектроскопии нами было проведено изучение суспензий отечественных углеродных нанотрубок технического качества в растворах ПАВ (ДСН и ЦТАБ), актуальное ввиду их возможного промышленного использования. Найдены оптимальные варианты приготовления суспензий в растворах ДСН. Показано, что использование относительно концентрированных растворов ЦТАБ (100 мМ) не позволяет получить суспензии высокого качества не только из-за неоднородного распределения нанотрубок, но и из-за появления мезоскопических структур, создаваемых, вероятно, пластинчатыми везикулами с характерными размерами 40-50 мкм. Подобные структуры, обладающие высокой удельной поверхностью при малой толщине пластин и большими значениями относительной диэлектрической проницаемости за счет включения в их структуру молекул воды, могут найти применение при разработке суперконденсаторов или других технических устройств нового поколения.

Ключевые слова: дисперсии ПАВ, наноструктуры, суспензии, углеродные нанотрубки, мезоскопические структуры

**RESEARCH OF CARBON NANOTUBES SUSPENSIONS:
THE EMERGENCE OF MESOSCOPIC STRUCTURES
FROM THE SELF-ASSEMBLY OF SURFACTANT MOLECULES**

¹Zueva O.S., ²Osin Y.N., ^{2,3}Salnikov V.V., ³Zuev Y.F.

¹Kazan State Power University, Kazan, e-mail: ostefzueva@mail.ru;

²Kazan (Volga region) Federal University, Kazan,
e-mail: yury.osin@gmail.com, salnikov_russ@yahoo.com;

³Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics, Kazan, e-mail: yufzuev@mail.ru

The existence of internal surfactant dispersions quasistructure which is caused desire of surfactant molecules to self-assembly, determines to a large degree their many technical use. However if its presence allows in the synthesis of nanoobjects to control ongoing processes, achieving the desired result, in the processes of dispersion of carbon nanotubes using relatively high concentrations of surfactants its presence can lead to unpredictable consequences. At the same time, the profitability of production needs cheapness of used carbon nanomaterials dispersion which require high concentrations of surfactant, and ease of technical conditions of their suspensions preparation. By electron spectroscopy we investigated the domestic suspensions of the technical quality carbon nanotubes in the solutions of surfactants (SDS and CTAB), since this problem exists because of their possible industrial use. The optimal variants preparation of suspensions in solutions of SDS are found. It is shown that the use of relatively concentrated solutions of CTAB (100 mM) does not allow to obtain a high quality suspension, not only because of the nonuniform nanotubes distribution, but also because of the emergence of mesoscopic structures created probably the lamellar vesicles with a characteristic size of 40–50 μm. Similar structures with high specific surface area together with a small thickness of the sheets and the large values of permittivity by the inclusion into the structure of water molecules, can be used in the development of supercapacitors or other technical devices of new generation.

Keywords: surfactant dispersions, nanostructures, suspensions, carbon nanotubes, mesoscopic structures

Поверхностно-активные вещества (ПАВ), находящиеся в различных растворах, при не слишком низких температурах обладают способностью к спонтанной агрегации в наноструктуры, известные под названием мицелл. Форма мицеллярных агрегатов в значительной степени определяется концентрацией ПАВ в растворах

[1, 2, 6, 7, 15] и меняется от сферической к эллипсоидальной, цилиндрической и более сложным структурам, например, образованным из ветвящихся червеобразных мицелл, бислоев, везикул и т.д. [5]. Такая квазиупорядоченность, существующая в растворах ПАВ, в свою очередь, широко используется при синтезе наноструктур другого

рода – твердых частиц нанометровых размеров, имеющих особые механические, оптические, электрические и магнитные свойства. Для многих технических приложений важны размер, форма, структура синтезируемых наночастиц и их монодисперсность. При получении наночастиц в мицеллярных растворах и микроэмульсиях управление реакциями синтеза нанообъектов может быть осуществлено посредством изменения состава и концентрации компонентов [12], а размер и форма микрообъектов в значительной степени определяются параметрами мицеллы. Нанокapли дисперсной фазы, стабилизированные адсорбционным слоем ПАВ, можно рассматривать как нанореактор, в котором образуется новая фаза. Соответственно, внутренняя структура растворов ПАВ в значительной степени определяет конечный результат. При темплатном синтезе мезопористых структур используются те же особенности растворов ПАВ, а именно – наличие у них внутренней квазиструктуры.

С другой стороны, поверхностно-активные вещества активно используются для создания однородных суспензий углеродных нанотрубок (УНТ). Технология получения композиционных материалов с углеродными нанотрубками требует их равномерного распределения по всему объему образца. В то же время исходный углеродный наноматериал представляет собой агломераты нанотрубок – спутанные клубки различной величины, в которых сотни углеродных нанотрубок связаны между собой физическими силами Ван-дер-Ваальса. Для создания качественных материалов с включением углеродных нанотрубок необходимы эффективные методы внедрения нанотрубок в матрицу основы, из которых наиболее широко используется способ диспергирования УНТ в растворах ПАВ с использованием ультразвукового воздействия [8, 10, 11, 13]. Свойства полученных нанокомпозитов, особенно при высоких концентрациях УНТ, зависят от многих факторов, среди которых первостепенное значение имеет качество полученных суспензий и природа и концентрация поверхностно-активного вещества, поскольку их совместное использование часто приводит к синергетическому эффекту. Кроме того, рентабельность производства требует дешевизны применяемых углеродных наноматериалов, что неизбежно сказывается на их качестве. Диспергирование таких материалов требует больших концентраций ПАВ и простоты технических условий приготовления суспензий.

Целью настоящей работы явилось исследование возможностей диспергирова-

ния углеродных нанотрубок в растворах ПАВ различных концентраций. Следует отметить, что для эффективного диспергирования УНТ наличие внутренней квазиструктуры растворов ПАВ и ее изменение с ростом концентрации может помешать созданию качественных суспензий, приводя к неравномерному распределению углеродных нанотрубок по объему образца. Поэтому среди задач данного исследования стоял не только вопрос об оптимальных концентрациях ПАВ, необходимых для создания качественных суспензий УНТ при использовании материалов технического качества, но и о том, что происходит при увеличении концентраций ПАВ, когда за счет стремления молекул ПАВ к самоассоциации меняется внутренняя квазиструктура дисперсий.

Методами электронной спектроскопии нами было проведено изучение суспензий производимых в относительно больших количествах дешевых отечественных УНТ в растворах ПАВ (в первую очередь, в растворах додецилсульфата натрия (ДСН)), актуальное ввиду их возможного промышленного использования. В качестве объекта исследования были взяты углеродные нанотрубки, производство которых налажено ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), – углеродный наноматериал «Таунит». Углеродный наноматериал «Таунит» представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования, имеющие структуру спутанных пучков многостенных трубок. Характеристики наноматериала «Таунит» имеются на сайте фирмы-производителя.

Исследовались суспензии УНТ (концентрация 5 мг/мл) в растворах додецилсульфата натрия при различных концентрациях ДСН. Для приготовления растворов использовалась вода, очищенная с помощью установки MilliQ. Сначала приготавливался раствор ДСН необходимой концентрации, который смешивался с УНТ. Приготовленные образцы объемом по 2 мл в течение 15 минут подвергались обработке ультразвуком частотой 15 кГц на водяной бане при температуре 30°C на ультразвуковом диспергаторе Bandelin SONOREX TK52 (Германия). В результате были получены суспензии: в чистой воде (контроль) и в 5, 20, 50, 100 мМ растворах ДСН. При 30°C критическая концентрация мицеллообразования ДСН находится вблизи 8,3 мМ [1].

Анализ суспензий УНТ в растворах ДСН проводился на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия) в Междисциплинарном центре аналитической микроскопии КФУ. Предварительно на препараты наносился тонкий проводящий слой Ag/Pd мето-

дом катодного распыления в высоковакуумной установке. Толщина напыления 15 нм. Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 15 кV. Получены изображения суспензий УНТ в чистой воде и в растворах

ДСН при различном увеличении [3]. В качестве примера при одинаковом увеличении приведены микрофотографии суспензий УНТ в чистой воде и в 100 мМ растворе ДСН при одинаковом увеличении (рис. 1).

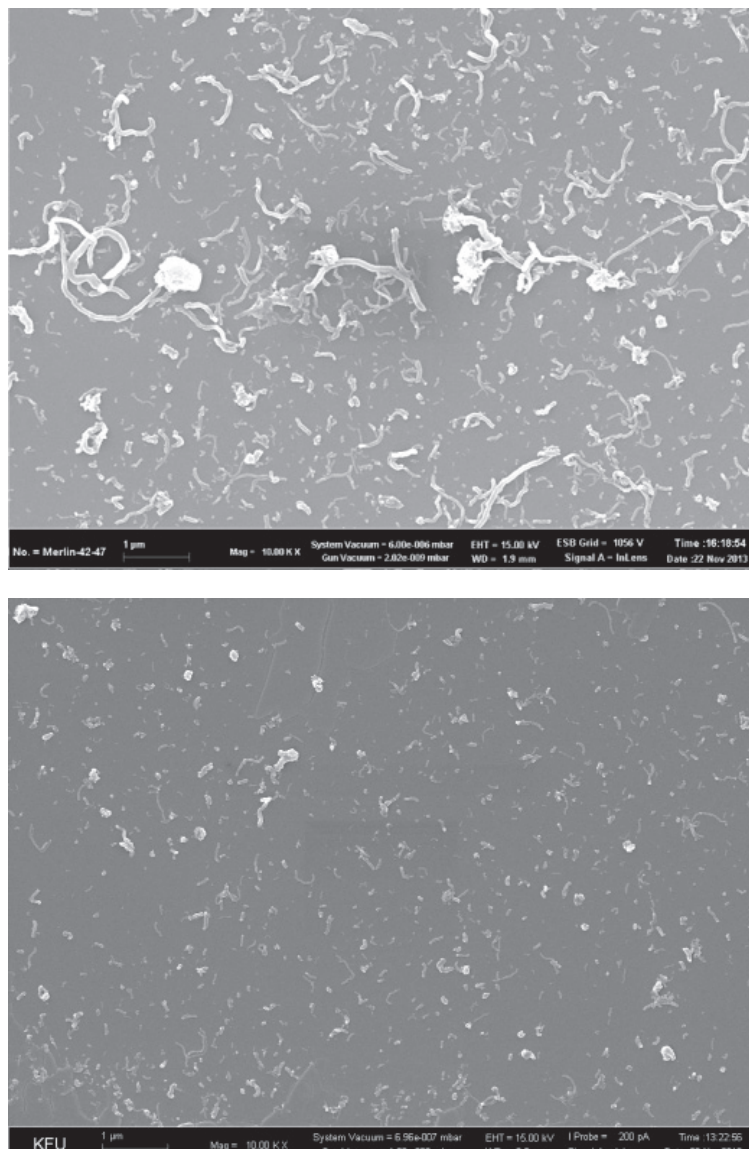


Рис. 1. Изображения суспензий УНТ в чистой воде (вверху) и в 100 мМ растворе ДСН (внизу) при одинаковом увеличении

Сравнение изображений, сделанных при разных концентрациях ПАВ, выявляет следующие закономерности:

- средний диаметр нанотрубок углеродного наноматериала «Таунит» не меняется при их диспергировании в воде и в растворе ДСН домицеллярной концентрации 5 мМ;
- при диспергировании в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия (при концентрациях, больших 8,3 мМ) происходит

уменьшение среднего диаметра нанотрубок (процесс происходит в основном за счет уменьшения поперечных размеров крупных образований практически в 2 раза с 40 до 20 нм);

- средняя длина нанотрубок уменьшается при увеличении концентрации в исследованном диапазоне;

– по мере увеличения концентрации ПАВ (до 100 мМ) дисперсии нанотрубок становятся все более однородными.

Фактически наблюдаемые нами эффекты означают увеличение удельной поверхности дисперсных частиц. Следовательно, в результате диспергирования «Таунита» в мицеллярных растворах ДСН с концентрацией 100 мМ получается более совершенный углеродный наноматериал. Однако надо отметить, что этот эффект связан с уменьшением общей массы исследуемого наноматериала и даже, скорее всего, с очищением нанотрубок от слоя аморфного углерода. Центрифугирование полученных суспензий, проведенное в течение 10 минут на центрифуге ЕЛМ1 при 10000 g, позволило удалить аморфный углерод и другие неоднородные включения и получить стабильные суспензии УНТ в растворах ДСН.

Исследование однородности суспензий УНТ в более концентрированных растворах ДСН (500 мМ), проведенное нами позднее, не выявило заметной разницы по сравнению с суспензиями с концентрацией ПАВ 100 мМ. Поэтому для углеродного наноматериала «Таунит» применение ДСН в концентрации 80–100 мМ, по нашему мнению является оптимальным. Эти результаты находятся в неплохом согласии с результатами работы [8].

Полученные закономерности могут быть объяснены следующим образом. Молекулы типичных ПАВ являются амфифильными (амфифильными), поскольку состоят из двух частей, резко различающихся по молекулярной природе и свойствам, – полярной (гидрофильной) головной группы и неполярного (гидрофобного) углеводородного радикала. Механизм диспергирования УНТ в растворах ПАВ, по мнению авторов работы [14], может быть следующим. Молекулы ПАВ своими гидрофобными углеводородными хвостами взаимодействуют с гидрофобной поверхностью нанотрубки, а головные гидрофильные группы ПАВ обращены к водной фазе, что экранирует гидрофобную поверхность трубок от контакта с водой, способствуя их сольubilизации. Ультразвуковое воздействие приводит к проникновению молекул ПАВ в промежутки между нанотрубками, к их разъединению и созданию адсорбционного слоя молекул ПАВ. Тем самым осуществляется нековалентная модификация поверхности УНТ с помощью адсорбции молекул ПАВ, которая способствует высокой эффективности диспергирования. Образование сплошного слоя молекул ПАВ на поверхности УНТ фактически означает образование цилиндрической мицеллы, ядром которой является нанотрубка. В некоторых случаях при использовании неионных ПАВ может происходить образование гемимицелл на поверхности УНТ. Но самым ве-

роятным случаем, по мнению авторов работы [14], является бесструктурная случайная адсорбция молекул ПАВ с полуупорядоченным расположением головных и хвостовых групп, которая, тем не менее препятствует повторному слипанию нанотрубок.

Многие авторы считают, что наиболее удачным является диспергирование углеродных нанотрубок в растворах катионного ПАВ цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) [4]. Это связывают с тем, что поверхность углеродных нанотрубок в водных растворах обладает отрицательным зарядом. Положительно заряженные гидрофобные углеводородные хвосты ЦТАБ более прочно (по сравнению с ДСН) связываются с поверхностью УНТ, стабилизируя ее в растворе. Мы не стали пытаться диспергировать отечественный углеродный наноматериал «Таунит» в низкоконцентрированных растворах этого ПАВ, поскольку использование ЦТАБ имеет свои отрицательные моменты. В первую очередь это сравнительно высокая температура мицеллообразования, равная примерно 30 °С (для додецилсульфата натрия эта температура находится в диапазоне 8–16 °С) и низкая критическая концентрация мицеллообразования, не превышающая 1 мМ. Поэтому во многих технических приложениях будет необходимо создание специальных условий для приготовления качественных суспензий, а нарушение температурного режима может привести к необратимым последствиям. Настораживает и низкая критическая концентрация мицеллообразования, поскольку при использовании достаточно концентрированных растворов может сказаться наличие внутренней квазиструктуры в дисперсиях ПАВ.

В качестве примера воздействия достаточно концентрированных растворов нами было проведено исследование методом электронной спектроскопии суспензии наноматериала «Таунит» (концентрация 3 мг/мл) в растворе катионного поверхностно-активного вещества ЦТАБ с концентрацией 100 мМ. Способ приготовления суспензии остался прежним. После приготовления образец находился при комнатной температуре, превратившись в студенистую жидкость. Кратковременный нагрев этого образца до 40 °С позволил сделать микроскопическое исследование, результаты которого приведены на рис. 2.

На полученных изображениях (рис. 2, сверху) видны мезоскопические структуры, образованные молекулами ЦТАБ. Характерный размер этих структур составляет 40–50 мкм. Форму этих структур можно определить как пластины (nanosheets), из

которых образованы цветы (nanoflowers). Пластины, скорее всего, образованы бислоями, внутри которых могут находиться молекулы воды, т.е. фактически они являются громадными пластинчатыми мицеллами, а точнее – везикулами. Существование везикул в растворах ЦТАБ (обычно стандартной сферической формы) подтверждают многие исследователи, в частности [5]. Углеродные нанотрубки, судя по их размеру, покрытые шубой из углеводородных хвостов молекул ПАВ, находятся на поверхности мезоскопических структур и распределены достаточно неравномерно. Следует отметить явную чужеродность углеродных нанотрубок и мезоскопических структур: нанотрубки как бы выталкиваются на поверхность пластин (рис. 2, внизу). Этот вывод подтверждается и другими имеющимися у нас снимками, на которых видно, что нанотрубки в образовании пластин не участвуют, они остаются в растворе. Этот факт также приводит к появлению неоднородностей распределения нанотрубок в суспензии.

ческих структур и распределены достаточно неравномерно. Следует отметить явную чужеродность углеродных нанотрубок и мезоскопических структур: нанотрубки как бы выталкиваются на поверхность пластин (рис. 2, внизу). Этот вывод подтверждается и другими имеющимися у нас снимками, на которых видно, что нанотрубки в образовании пластин не участвуют, они остаются в растворе. Этот факт также приводит к появлению неоднородностей распределения нанотрубок в суспензии.

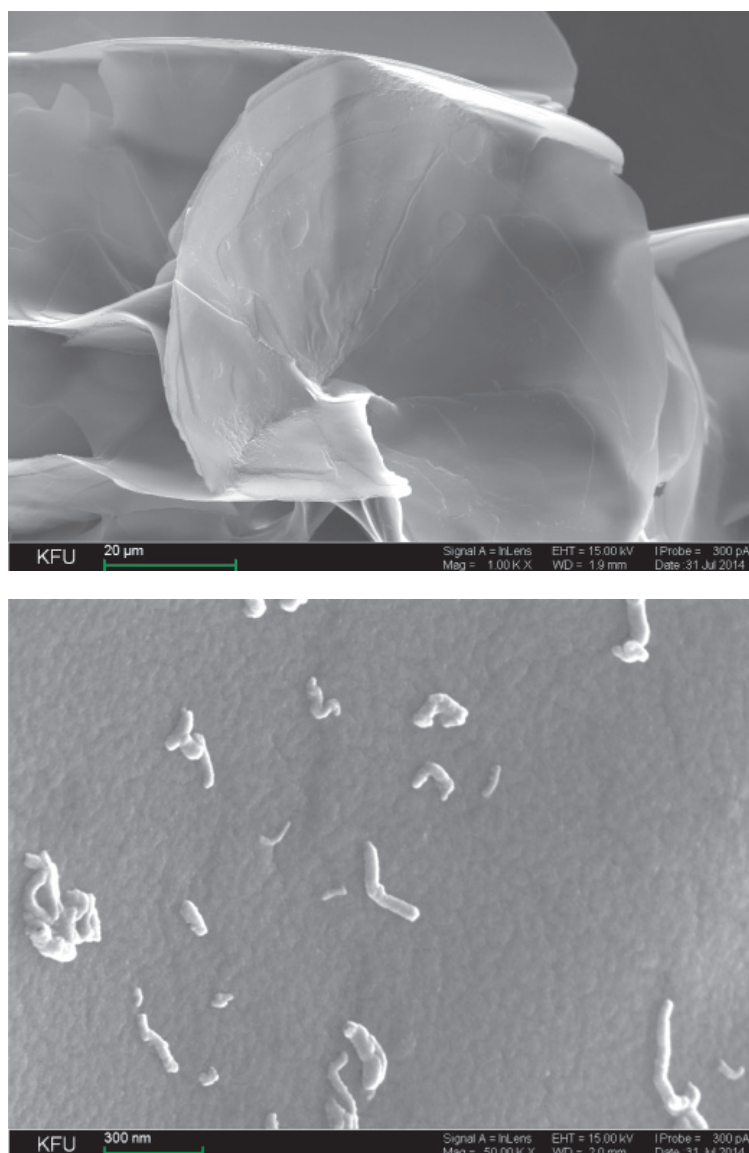


Рис. 2. Изображения суспензий УНТ в 100 мМ растворе ЦТАБ при различном увеличении

Кстати, очень похожие структуры, но с другими характерными размерами наблюда-

лись у нанокристаллов алюминия [9], синтезированных с помощью того же ПАВ (ЦТАБ).

Небольшой расчет позволяет определить число молекул, самоорганизованных в подобные мезоструктуры. Молекулы ЦТАБ при концентрациях, не очень сильно превышающих 1 мМ, образуют сферические мицеллы радиусом примерно 3 нм, состоящие из 75–120 молекул ЦТАБ, т.е. на каждую молекулу приходится площадь поверхности мицеллы, примерно равная 1 нм². Следовательно, с каждой стороны пластины находится по меньшей мере $2 \cdot 10^9$ молекул, т.е. самоупорядоченные структуры образуются миллиардами молекул ЦТАБ.

Скорее всего, к самоупорядоченности в пластины (пластинчатые мицеллы или везикулы) углеродные нанотрубки не имеют никакого отношения, а существование подобных структур определяется свойствами исследуемого ПАВ, конкретно ЦТАБ. Однако существование особых точек роста (центров у цветочных структур), вполне вероятно, определяется именно углеродными наноструктурами.

Итак, во многих областях промышленности уже используют или готовы использовать наноматериалы, в частности углеродные нанотрубки. Однако рентабельность производства требует дешевизны применяемого материала, что неизбежно сказывается на его качестве. Диспергирование такого материала требует больших концентраций ПАВ и простоты технических условий приготовления суспензий. Найдены оптимальные концентрации ДСН (80–100 мМ), позволяющие получить однородные суспензии наноматериала «Таунит». Было показано, что использование достаточно больших концентраций поверхностно-активных веществ не только невыгодно, но и может привести к непредсказуемым эффектам в силу особенностей строения молекул ПАВ и их тенденции к самоассоциации.

С другой стороны, несмотря на то, что полученные суспензии углеродных нанотрубок в растворах ЦТАБ не обладают необходимыми для некоторых технических приложений свойствами, они вызывают несомненный исследовательский интерес. Возможно, описанные нами мезоскопические структуры, обладающие высокой удельной поверхностью при малой толщине пластин и большими значениями относительной диэлектрической проницаемости за счет включения в их структуру молекул воды, найдут применение при разработке суперконденсаторов или других технических устройств нового поколения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (13-02-97055-р_поволжье_а).

Список литературы

1. Богданова Л.Р., Беневоленская Н.Н., Боровская А.О., Шарипова Э.А., Зуева О.С., Зуев Ю.Ф. Структура и солубилизационные свойства водных растворов додецилсульфатов лития и натрия // Бултеровские сообщения. – 2013. – Т. 35, № 8. – С. 74–80.
2. Зуева О.С., Боровская А.О., Беневоленская Н.Н., Шарипова Э.А., Богданова Л.Р., Идиятуллин Б.З., Зуев Ю.Ф. Эффекты переноса вещества в мицеллярных растворах алкилсульфатов // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2014. – № 3. – С. 37–39.
3. Зуева О.С., Осин Ю.Н., Сальников В.В., Зуев Ю.Ф. Углеродные нанотрубки в растворах ПАВ и их использование в энергетике // Энерго-ресурсоэффективность и энергосбережение: труды XIV международного симпозиума (Казань, 18–20 марта 2014 г.). – Казань, 2014. – С. 598–601.
4. Clark M.D., Subramanian S., Krishnamoorti R. Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes // J Colloid Interface Sci. – 2011. – Vol. 354(1). – P. 144–151.
5. Davies T.S., Ketner A.M., Raghavan S.R. Self-Assembly of Surfactant Vesicles that Transform into Viscoelastic Wormlike Micelles upon Heating // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128(20). – P. 6669–6675.
6. Gnezdilov O.I., Zuev Y.F., Zueva O.S., Potarikina K.S., Us'yarov O.G. Self-Diffusion of Ionic Surfactants and Counterions in Premicellar and Micellar Solutions of Sodium, Lithium and Cesium Dodecyl Sulfates as Studied by NMR-Diffusometry // Appl Magn Reson. – 2011. – Vol. 40. – P. 91–103.
7. Idiyatullin B.Z., Potarikina K.S., Zuev Y.F., Zueva O.S., Us'yarov O.G. Association of Sodium Dodecyl Sulfate in Aqueous Solutions According to Chemical Shifts in ¹H NMR Spectra // Colloid Journal. – 2013. – Т. 75, № 5. – С. 532–537.
8. Jiang L., Gao L., Sun J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes // J Colloid Interface Sci. – 2003. – Vol. 260. – P. 89–94.
9. Liu Y., Ma D., Han X., Bao X., Frandsen W., Wang D., Su D. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. – P. 1297–1301.
10. Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Hauge E.H., Smalley R.E., Schmidt J., Talmon Y. Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants // Nano Letters. – 2003. – Vol. 3(10). – P. 1379–1382.
11. Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K., Sharma A.L., Kaur I., Bharadwaj L.M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 328. – P. 421–428.
12. Shtykov S.N. Chemical analysis in nanoreactors: main concepts and applications // Journal of Analytical Chemistry. – 2002. – Vol. 57, № 10. – P. 859–868.
13. Strano M.S., Moore V.C., Miller M.K., Allen M.J., Haroz E.H., Kittrell C., Hauge R.H., Smalley R.E. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes // J Nanosci Nanotech. – 2003. – Vol. 3. – P. 81–86.
14. 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. 37–46.
15. Zuev Y.F., Gnezdilov O.I., Zueva O.S., Us'yarov O.G. Coefficients of Ions in Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Solutions // Colloid Journal. – 2011. – Т. 79, № 1. – С. 59–64.

References

1. Bogdanova L.R., Benevolenskaya N.N., Borovskaya A.O., Sharipova E.A., Zueva O.S., Zuev Y.F. *Butlerov communication*, 2013, Vol. 35, no 8, pp. 74–80.
2. Zueva O.S., Borovskaya A.O., Benevolenskaya N.N., Sharipova E.A., Bogdanova L.R., Idiyatullin B.Z., Zuev Y.F. *Izvestiya URAS*, 2014, no 3, pp. 37–39.
3. Zueva O.S., Osin Y.N., Salnikov V.V., Zuev Y.F. *Proc. XIV Int. Symp. «Energy and resource efficiency and energy saving»*. Kazan, 2014, pp. 598–601.
4. Clark M.D., Subramanian S., Krishnamoorti R. *J Colloid Interface Sci*, 2011, Vol. 354(1), pp. 144–151.
5. Davies T.S., Ketner A.M., Raghavan S.R. *J. Am. Chem. Soc*, 2006, Vol. 128 (20), pp. 6669–6675.
6. Gnezdilov O.I., Zuev Y.F., Zueva O.S., Potarikina K.S., Us'yarov O.G. *Appl Magn Reson*, 2011, Vol. 40, pp. 91–103.
7. Idiyatullin B.Z., Potarikina K.S., Zuev Y.F., Zueva O.S., Us'yarov O.G. *Colloid Journal*. 2013, Vol. 75, no 5, pp. 532–537.
8. Jiang L., Gao L., Sun J. *J Colloid Interface Sci*, 2003, Vol. 260, pp. 89–94.
9. Liu Y., Ma D., Han X, Bao X., Frandsen W., Wang D., Su D. *Materials Letters*, 2008, Vol. 62, pp. 1297–1301.
10. Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Hauge E.H., Smalley R.E., Schmidt J., Talmon Y. *Nano Letters*, 2003, Vol. 3 (10), pp. 1379–1382.
11. Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S.K., Sharma A.L., Kaur I., Bharadwaj L.M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, Vol. 328, pp. 421–428.
12. Shtykov S.N. *Journal of Analytical Chemistry*, 2002, Vol. 57, no 10, pp. 859–868.
13. Strano M.S., Moore V.C., Miller M.K., Allen M.J., Haroz E.H., Kittrell C., Hauge R.H., Smalley R.E. *J Nanosci Nanotech*, 2003, Vol. 3, pp. 81–86.
14. Vaisman L., Wagner H.D., Marom G. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, Vol. 128–130, pp. 37–46
15. Zuev Y.F., Gnezdilov O.I., Zueva O.S., Usyarov O.G. *Colloid Journal*, 2011, Vol. 79, no 1, pp. 59–64.

Рецензенты:

Зверева Э.Р., д.т.н., профессор кафедры «Технология воды и топлива», ученый секретарь Ученого совета, Казанский государственный энергетический университет, г. Казань;

Клочков В.В., д.х.н., профессор кафедры общей физики Института физики, Казанский (Приволжский) Федеральный университет, г. Казань.

Работа поступила в редакцию 23.10.2014.