DOI: 10.31857/S0023291226040077
УДК 544.773.423

Оригинальная статья

Исследование влияния олеиновой и соляной кислот на синтез наночастиц серебра и золота в обратномицеллярной системе Span 80/Span 85–*н*-декан–вода

П.С. Поповецкий[1,*], Д.Д. Бурмакина[1,2], В.С. Чубарь[1,2]

[1]*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Российская Федерация*
[2]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Российская Федерация*
**E-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru*

Аннотация. В работе исследовано влияние кислотности раствора тетрахлороаурата водорода (1–9 М HCl) на оптические свойства, гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал наночастиц золота. Также изучено влияние мольной доли добавки олеиновой кислоты (до 80%) на оптические свойства, гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал наночастиц серебра. В качестве темплатов для получения наночастиц выступали обратные микроэмульсии на основе сорбитанолеатов с разной степенью замещения (Span 80 и Span 85) в среде *н*-декана. Показано, что варьирование кислотности водной фазы при получении наночастиц золота, в обратных мицеллах Span 85, позволяет регулировать ζ-потенциал частиц и долю металла в осадке. При этом осадок легко пептизуется встряхиванием с образованием прозрачного органозоля с характерной винно-красной окраской. В случае Span 80 подобный эффект не наблюдался. Также установлено, что при получении наночастиц серебра добавки олеиновой кислоты могут использоваться для регулирования характеристик наночастиц, в обратномицеллярных системах на основе Span 80, но оказывают слабое влияние в случае Span 85. В случае Span 80 олеиновая кислота может выступать как со-ПАВ, образуя смешанные мицеллы большего диаметра, тогда как для Span 85 смешанные мицеллы не образуются вследствие стерических затруднений, а добавки олеиновой кислоты практически не влияют на размер мицелл Span 85.

Ключевые слова: наночастицы золота, наночастицы серебра, поверхностный плазмонный резонанс, динамическое рассеяние света, лазерный доплеровский электрофорез, неводный электрофорез

Финансирование. Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института неорганической химии в рамках выполнения гос. задания. Регистрационный номер темы в ЕГИСУ НИОКТР 121031700315-2.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования — ППС; анализ данных литературы и экспериментальных данных — ППС, БДД, ЧВС; написание (подготовка оригинального текста) — ППС; написание (редактирование и рецензирование) — ППС.

Ссылка для цитирования: Поповецкий П.С., Бурмакина Д.Д., Чубарь В.С. Исследование влияния олеиновой и соляной кислот на синтез наночастиц серебра и золота в обратномицеллярной системе Span 80/Span 85–*н*-декан–вода. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 4. С. 527–541. https://doi.org/10.31857/S0023291226040077

© Поповецкий П.С., Бурмакина Д.Д., Чубарь В.С., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 4, pp. 527–541

DOI: 10.31857/S0023291226040077 Original Article

Investigation of the Influence of Oleic and Hydrochloric Acids on the Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles in a Reverse Micellar System of Span 80/Span 85–*n*-decane–water

P.S. Popovetskiy[1,*], D.D. Burmakina[1,2], V.S. Chubar[1,2]

[1]*A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation*
[2]*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*
**E-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru*

Abstract. The study investigates the effect of the acidity of a hydrogen tetrachloroaurate solution (1–9 M HCl) on the optical properties, hydrodynamic diameter, and electrokinetic potential of gold nanoparticles. The effect of the mole fraction of oleic acid (up to 80%) on the optical properties, hydrodynamic diameter, and electrokinetic potential of silver nanoparticles also was studied. The reverse microemulsions based on sorbitan oleates with varying degrees of substitution (Span 80 and Span 85) in a *n*-decane medium were used as templates for obtaining nanoparticles. It is demonstrated that varying the acidity of the aqueous phase during the synthesis of gold nanoparticles in reverse micelles of Span 85 allows control of the ζ-potential of the particles and the fraction of metal in the precipitate. Under these conditions, the precipitate is easily peptized upon shaking, forming a transparent organosol with a characteristic wine-red color. In the case of Span 80 no such effect was observed. Furthermore, it was established that during the synthesis of silver nanoparticles, oleic acid additives can be employed to tailor the characteristics of nanoparticles in reverse micellar systems based on Span 80, whereas they exert a negligible effect in the case of Span 85. For Span 80, oleic acid acts as a co-surfactant, forming mixed micelles of larger diameter. In contrast, for Span 85, steric hindrance prevents the formation of mixed micelles, and the addition of oleic acid has virtually no influence on the size of Span 85 micelles.

Keywords: gold nanoparticles, silver nanoparticles, surface plasmon resonance, dynamic light scattering, laser Doppler electrophoresis, non-aqueous synthesis

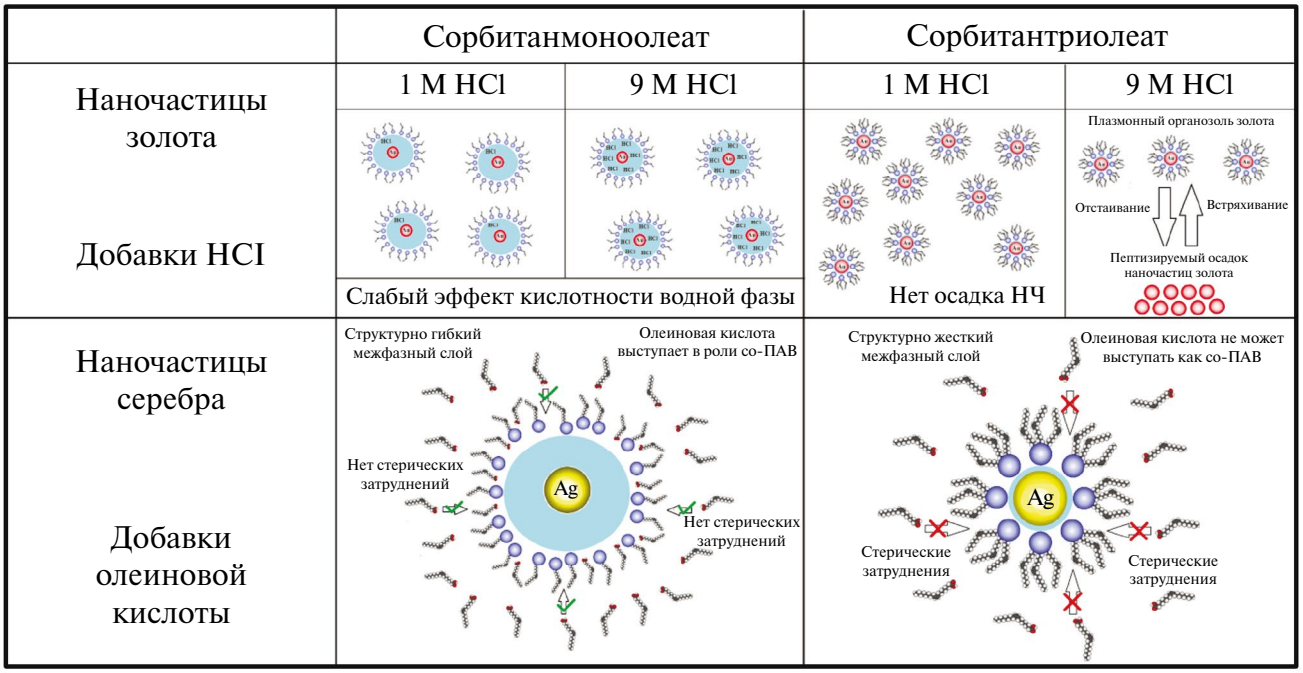
Funding. This work was funded from the budget of the Institute of Inorganic Chemistry as part of the state assignment. The registration number of the topic in the Unified State Information System for Accounting of Research, Development, and Technological Works (EGISU NIOKTR) is 121031700315-2.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Conceptualization of the study – PPS.; analysis of literature and experimental data – PPS., DDB., VSCh.; writing (original draft preparation) – PPS.; writing (review and editing) – PPS.

For Citation: Popovetskiy P.S., Burmakina D.D., Chubar V.S. Investigation of the Influence of Oleic and Hydrochloric Acids on the Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles in a Reverse Micellar System of Span 80/Span 85–*n*-decane–water**.** *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal.* 2026;88(4):527–541. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226040077

© Popovetskiy P.S., Burmakina D.D., Chubar V.S., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Микроэмульсии обратного типа относятся к популярным объектам исследования коллоидной химии. В соответствии с определением ИЮПАК, приведенному, например, в классической работе Я. Израелашвили [1], микроэмульсия представляет собой термодинамически стабильную эмульсию. Это система, состоящая из микрокапель одной жидкости, диспергированной в другой, с которой она не смешивается. В обратных микроэмульсиях в качестве дисперсионной среды обычно выступает неполярный органический растворитель (чаще всего углеводород). Первые работы, в которых такие микроэмульсии использовали в качестве «реакторов» для получения наночастиц металлов платиновой группы, были опубликованы в 80-х гг. XX в. [2]. В последующие десятилетия микроэмульсионный подход был использован для получения различных типов наночастиц: от оксидов металлов до полимеров. Эти результаты достаточно подробно отражены в обзорных публикациях 20–30-летней давности [3, 4]. Развитие микроэмульсионного способа получения наночастиц сохраняет актуальность как научное направление. В качестве примера можно привести работу [5], в которой сочетается микроэмульсионный и «зеленый» подход. Такая методология предполагает использование экстрактов растений [6]. В последние годы это один из наиболее популярных методов синтеза наночастиц [7].

Как отмечено в обзорной работе [8], посвященной получению наночастиц в обратных микроэмульсиях, наиболее популярным стабилизатором является анионный ПАВ с коммерческим названием Aerosol OT (бис-2-этилгексил(сульфосукцинат натрия)). Данный ПАВ занимает особое место в коллоидной химии. Это обусловлено разнообразием его супрамолекулярных форм в водных и неводных растворах: мицелл прямого и обратного типа, везикул, ламеллярных структур [9, 10]. Исследования наночастиц металлов, стабилизированных Aerosol OT в неполярных средах, остаются актуальными и в настоящее время [11]. Популярность Aerosol OT во многом обусловлена его способностью выступать в качестве так называемого заряжающего агента. В частности, в работе [12] предложена термодинамическая модель структуры обратных мицелл Aerosol OT, содержащих в полярной полости нескомпенсированный заряд. В рамках этой модели мицеллы рассматриваются как стерически стабилизированные макроионы. Они способны формировать диффузную часть двойного электрического слоя в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Предложенная модель основана на флуктуации электролитного состава полярной полости. Она хорошо согласуется с экспериментальными данными по электропроводности растворов Aerosol OT и оценкой энергии электростатического взаимодействия обратных мицелл. Адсорбция заряженных мицелл на частицах дисперсной фазы часто используется как инструмент увеличения электрофоретической подвижности [13]. Это критически важный параметр в технологиях электронной бумаги [14] и ряде других приложений. Данные приложения детально описаны в обзоре [15], посвященному транспорту заряженных частиц в неполярных средах.

Следует отметить, что Aerosol OT не единственный ПАВ, используемый в качестве заряжающего агента. Сопоставимой популярностью пользуются неионные ПАВ. К ним относятся эфиры сорбитола и жирных

кислот (торговая марка Span) и полиизобутиленсукцинимиды (торговая марка OLOA, на данный момент не выпускается). Сопоставление разных типов заряжающих ПАВ приводится в обзорной работе [16]. Согласно современным представлениям, что механизм действия таких ПАВ как заряжающих агентов объясняется кислотно-основным взаимодействием частиц дисперсной фазы и молекул ПАВ [17]. Процесс формирования поверхностного заряда частиц дисперсной фазы за счет добавок неионных ПАВ включает следующие последовательные стадии:

1) адсорбция обратных мицелл на частице дисперсной фазы;

2) перенос носителя заряда. Он осуществляется с функциональных групп, локализованных на поверхности частицы дисперсной фазы, на функциональные группы молекулы ПАВ. В одном случае функциональные группы частицы обладают основными свойствами, а функциональные группы ПАВ – кислотными. Знак поверхностного заряда частиц дисперсной фазы при этом будет положительным. В другом случае возможна противоположная ситуация: функциональные группы частицы обладают кислотными свойствами, а функциональные группы ПАВ – основными. Знак поверхностного заряда частиц дисперсной фазы при этом будет отрицательным;

3) стабилизация носителя заряда полярной полостью обратной мицеллы;

4) десорбция заряженных обратных мицелл с частиц дисперсной фазы.

В работе [18] отмечено, что эффективность действия неионных ПАВ в качестве заряжающих агентов определяется не только химией ПАВ, но и химией поверхности частиц дисперсной фазы. Например, для случая ярко выраженных основных свойств частицы дисперсной фазы может наблюдаться несоответствие теоретического и экспериментального знака поверхностного заряда [19]. Более детально механизмы стабилизации заряженных частиц обратными мицеллами различных типов ПАВ описаны в обзорной статье [20].

Однако, в отличие от Aerosol OT, ПАВ торговой марки Span практически не используются для микроэмульсионного синтеза наночастиц. Можно отметить лишь единичные работы нашей исследовательской группы. В них для получения наночастиц металлов использовались обратномицеллярные системы на основе Span 80 (сорбитанмоноолеат) [21, 22]. При этом сорбитанмоноолеат практически не уступает Aerosol OT по эффективности в качестве заряжающих добавок для наночастиц в неполярных средах [23]. Это, в первую очередь, относится к случаю частиц оксидов или полимеров, для которых хорошо изучена химией поверхности [24]. В работе [25] добавки сорбитанмоноолеата использовались для увеличения электрофоретической подвижности допированных алюминием частиц оксида цинка. В работе [26] их применяли для контроля размера и электрофоретической подвижности частиц полистирола. Также можно отметить интересное исследование [27]. Авторы изучали механизм электрокоалесценции капель водной фазы в обратных микроэмульсиях, стабилизированных сорбитанмоноолеатом. Другие эфиры сорбитола и жирных кислот (в том числе сорбитантриолеат, Span 85) также используются, но реже. Это обусловлено меньшей концентрацией заряженных частиц [28].

Следует отметить, что олеиновая кислота также весьма часто используется как стабилизатор наночастиц в неполярных средах. То же относится и к комбинациям олеиновой кислоты с олеиламином [29]. Олеиновая кислота часто используется для получения магнитных наночастиц, преимущественно магнетита [30, 31]. Можно отметить ряд работ по получению наночастиц других оксидов [32], а также халькогенидов [33]. Встречаются работы по получению «классических» объектов коллоидной химии: наночастиц золота [34], металлов платиновой группы [35], меди [36]. Исследователи также получали менее распространенные наночастицы, например, кобальта [37], биметаллические частицы, частицы типа «ядро–оболочка» [38]. Большое количество работ посвящено получению наночастиц серебра [39, 40]. Для более глубокого понимания описанного выше кислотно-основного механизма действия сорбитанолеатов как заряжающих ПАВ представляется интересной задачей исследование влияния олеиновой кислоты на их заряжающую способность.

Целью данной работы являлось получение и характеризация наночастиц серебра и золота в обратномицеллярной системе Span 80/Span 85–*н*-декан–вода с добавками соляной и олеиновой кислот. Соляная кислота использовалась как кислотный фон в водном растворе источника золота (тетрахлороаурат водорода). Кроме того, соляная кислота часто используется как стабилизатор тетрахлороаурата водорода. Поэтому данная система очень удобна для исследования влияния кислотности водной фазы. Олеиновая кислота использовалась как добавка на стадии синтеза наночастиц серебра. Наночастицы серебра являются более удобным объектом для характеризации методами динамического и электрофоретического рассеяния света. Это обусловлено меньшим поглощением лазерного излучения спектрометра.

Данное исследование направлено не только на изучение влияния степени замещения в сорбитанолеатах на характеристики стабилизированных ими наночастиц. Оно также нацелено на уточнение механизма действия сорбитанолеатов как заряжающих агентов в неполярных средах. Для решения данной задачи использовались добавки как неорганической, так и органической кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

В качестве среды для синтеза наночастиц использовался *н*-декан (ч.д.а., АО «ЭКОС-1», Россия). Стабилизаторами обратных микроэмульсий выступали неионные ПАВ с торговым названием Span 80 и Span 85 производства CDH Chemical (Индия) В качестве добавки

выступала олеиновая кислота (ч., АО «ЭКОС-1», Россия). В качестве исходного реагента для получения наночастиц золота использовался водный раствор $HAuCl_4$ (получен растворением золотой проволоки с чистотой 99.9% в царской водке, приготовленной из кислот квалификации «ос.ч.») с концентрацией 0.18 М. В качестве фона выступала соляная кислота квалификации «ос.ч.» с концентрацией от 1 до 9 М. В качестве исходного реагента для получения наночастиц серебра использовался водный раствор $AgNO_3$ (х.ч., ООО «Бертуз», Россия) с концентрацией 1 М Восстановителем во всех случаях служил моногидрат гидразина (х.ч., ООО «Вектон», Россия), который использовался без дополнительного разбавления.

Синтез наночастиц

Наночастицы золота получали при помощи классического микроэмульсионного подхода. Для этого к свежеприготовленному раствору Span 80 или Span 85 в *н*-декане с концентрацией 0.25 М методом инъекционной солюбилизации вводили водный раствор $HAuCl_4$ в количестве 1 об. % (соответствует коэффициенту солюбилизации $\omega=[H_2O]/[ПАВ]=2.22$). В другую пробирку с таким же раствором ПАВ вводили 1 об. % моногидрата гидразина. Далее содержимое пробирок смешивали и оставляли на 12–16 ч для полного протекания реакции.

Наночастицы серебра также получали при помощи классического микроэмульсионного подхода. Для этого к свежеприготовленному раствору Span 80 или Span 85 в *н*-декане с концентрацией 0.25 или 0.5 М добавляли раствор олеиновой кислоты аналогичной концентрации. Доля олеиновой кислоты в смешанных системах варьировалась от 20 до 80% (здесь и далее по тексту под долей олеиновой кислоты будет подразумеваться мольная доля). В полученный раствор методом инъекционной солюбилизации вводили водный раствор $AgNO_3$ в количестве 1 об. % ($\omega = 2.22$ для раствора с концентрацией 0.25 М и $\omega = 1.11$ для раствора с концентрацией 0.5 М; коэффициент солюбилизации рассчитывался на общую концентрацию ПАВ и олеиновой кислоты). В другую пробирку с таким же раствором смеси ПАВ и олеиновой кислоты водили 1 об. % моногидрата гидразина. Далее содержимое пробирок смешивали и оставляли на 12–16 ч для полного протекания реакции.

Приборы и методы

Спектры видимого и ближнего УФ-диапазона регистрировали на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония). Использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 0.2 см. Для регистрации спектров органозоли серебра разбавляли *н*-деканом таким образом, чтобы максимальное значение оптической плотности находилось в диапазоне от 1 до 2 оптических единиц (десятичный логарифм отношения светопропускания раствора сравнения и образца). Степень разбавления для каждого образца отличалась и подбиралась экспериментально последовательным разбавлением. Так, образцы, для которых получены значения молярного коэффициента экстинкции менее 2×10^3 л/(моль·см), исследовались без разбавления, от 2×10^3 до 4×10^3 л/(моль·см) – разбавлялись в 2 раза, от 4×10^3 до 8×10^3 л/(моль·см) – разбавлялись в 4 раза и т. д. Поэтому для корректности сравнения спектров значение оптической плотности пересчитывалось на значение молярного коэффициента экстинкции. Молярный коэффициент экстинкции рассчитывали по закону Бера из концентрации введенного нитрата серебра в пересчете на объем органической фазы. Спектры органозолей золота регистрировали без разбавления. Полуширина пика поверхностного плазмонного резонансного поглощения (ППРП) на полувысоте (ПШПВ) определялась по длинноволновому «хвосту» спектра.

Гидродинамический диаметр мицелл и наночастиц определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) на спектрометре Nanobrook Omni (Brookhaven, США). В качестве источника излучения в данном приборе выступал твердотельный лазер мощностью 35 мВт и длиной волны 640 нм. Рассеянные фотоны детектировали под углом 90° к источнику излучения. Время накопления рассеянных фотонов составляло 10 с для каждого измерения. Для каждого образца выполнялась серия из 15 параллельных измерений. Для обработки автокорреляционной функции использовалось программное обеспечение Particle Solution V.3.4. Обработка осуществлялась по методу куммулянтов в приближении логнормального распределения частиц по размеру. При необходимости использовался также алгоритм NNLS (метод неотрицательных наименьших квадратов, позволяет получить мультимодальное размерное распределение). Перед анализом все системы очищали от пыли пятикратным циклическим фильтрованием через мембранный фильтр с диаметром пор 0.22 мкм (LabFil, Китай). Такая процедура позволяла удалить пыль и осадок грубодисперсного металла. Мембрана фильтра была изготовлена из тефлона. Перед использованием фильтры двукратно промывались *н*-деканом. Использовались акриловые флюориметрические кюветы с длиной оптического пути 1 см (Fisher Scientific, Китай).

Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал, ξ-потенциал) наночастиц определяли методом электрофоретического рассеяния света (лазерный доплеровский электрофорез). Измерения также проводили на спектрометре Nanobrook Omni. Использовались те же кюветы и аналогичная пробоподготовка. Применялась ячейка SSR2 (Brookhaven, США), устойчивая к действию органических растворителей. Измерение проводили в ручном режиме, напряженность электрического поля составляла около 556 В/см (максимально возможная). Электроды в ячейке имели плоскопараллельную вертикальную ориентацию и были изготовлены из палладия, межэлектродный зазор составлял 3.45 мм. Для каждого образца выполнялась серия из 15 параллельных измерений. Каждое измерение представляло собой усредненный результат из 10 циклов облучения золя синусоидально поляризованной волной длительностью 900 мс. Электрофоретическая подвижность определялась по фазовому сдвигу рассеянного света

(методика PALS). Для расчета дзета-потенциала использовалась модель Хюккеля–Онзагера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация растворов стабилизаторов и выбор условий синтеза

Свежеприготовленные растворы Span 80 и Span 85 представляли собой прозрачные жидкости. Согласно данным ДРС, гидродинамический диаметр мицелл в этих растворах составлял 6.1 ± 0.2 и 4.7 ± 0.2 нм соответственно. При добавлении олеиновой кислоты в случае Span 80 наблюдалось резкое увеличение размеров агрегатов до 300–500 нм, тогда как в случае Span 85 значимого изменения гидродинамического диаметра не наблюдалось (рис. 1). Исследование агрегативной устойчивости показало, что растворы Span 80 и Span 85, как индивидуальные, так и в смеси с олеиновой кислотой, нестабильны при хранении: помутнение и образование осадка наблюдалось в течение нескольких часов после приготовления. В отличие от них раствор олеиновой кислоты оставался прозрачным не менее 6 месяцев.

Предельное значение солюбилизационной емкости по воде для Span 80 составляет около 1 об. %, а для Span 85 – около 0.5 об. %. На рис. 1 приведена зависимость гидродинамического диаметра образующихся агрегатов от доли олеиновой кислоты в системах с добавлением воды. В случае Span 80 наблюдается линейный рост гидродинамического диаметра с увеличением доли олеиновой кислоты: от ~100 до ~400 нм при объемной доле воды 0.5% и от ~250 до ~550 нм при объемной доле воды 1%. В случае Span 85 в системе без добавления олеиновой кислоты регистрируются «набухшие» мицеллы диаметром около 6 нм при объемной доле воды 0.5%. В системах с добавлением олеиновой кислоты регистрируются крупные агрегаты размером 200–600 нм. Интенсивность рассеяния света при этом увеличивается более чем на порядок, что указывает на снижение солюбилизирующей способности раствора Span 85.

Резкое увеличение размеров агрегатов в системе Span 80 при добавлении олеиновой кислоты и отсутствие такого эффекта для Span 85 вероятнее всего свидетельствует о том, что олеиновая кислота способна выступать в роли со-ПАВ лишь в первом случае. Молекула Span 80, представляющая собой монозамещенный эфир сорбитола и олеиновой кислоты, формирует более лабильную структуру по сравнению с Span 85, имеющим три остатка олеиновой кислоты. Больший объем гидрофобной части Span 85 создает стерические затруднения для встраивания дополнительных молекул олеиновой кислоты, что может объяснить сохранение исходного размера мицелл.

Получение и характеризация наночастиц золота

При исследовании влияния кислотности фона раствора $HAuCl_4$ на формирование наночастиц золота было обнаружено существенное различие между двумя ПАВ. В системах, стабилизированных Span 80, с увеличением кислотности наблюдался батохромный сдвиг максимума плазмонного резонанса с 513 до 520 нм. Также наблюдалось сужение пика ППРП: ПШПВ уменьшилась с 71 до 60 нм (рис. 2а). Эффективность синтеза во всех случаях оставалась близкой: оптическая плотность варьировалась в пределах 1.24–1.35, что соответствует молярному коэффициенту экстинкции $(1.38–1.50)\times10^3$ л/(моль·см) в расчете на общее количество металла в образце (по данным литературы значение молярного коэффициента экстинкции наночастиц золота малого размера, определенное независимым методом атомно-адсорбционной спектрометрии, составляет около 3.3×10^3 л/(моль·см)). Здесь и далее под эффективностью синтеза будет подразумеваться максимальное значение коэффициента экстинкции в области максимума ППРП. На дне пробирок наблюдалось незначительное количество осадка грубодисперсного золота винно-красного цвета. После интенсивного

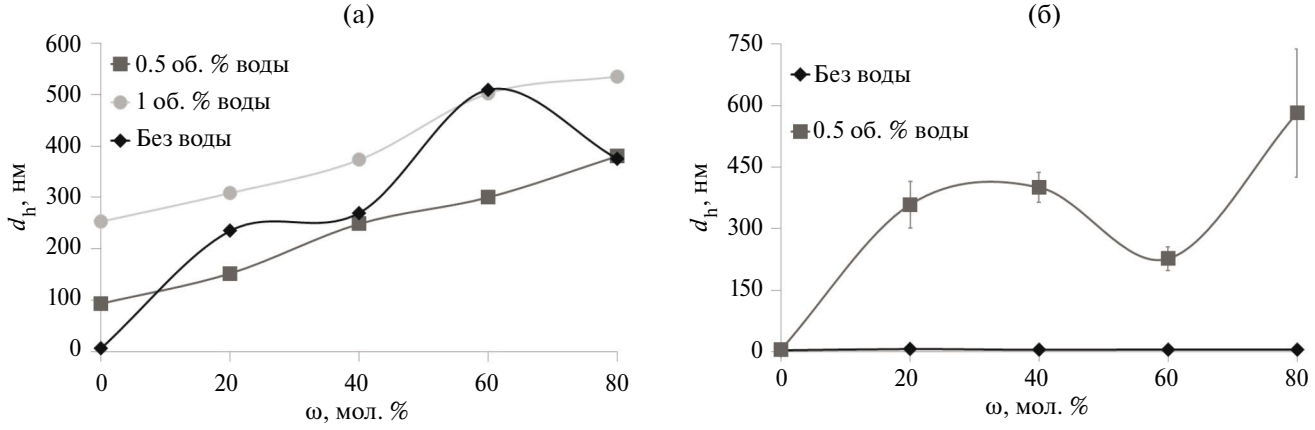


Рис. 1. Гидродинамический диаметр мицелл Span 80 (а) и Span 85 (б) с добавками олеиновой кислоты и воды. Мольная доля олеиновой кислоты варьировалась от 0 до 80%

Fig. 1. Hydrodynamic diameter of Span 80 (a) and Span 85 (б) micelles with additions of oleic acid and water. The mole fraction of oleic acid was varied from 0 to 80%

перемешивания (встряхивания) осадок не пептизировался. Это обуславливает более низкие значения молярного коэффициента экстинкции в сравнении с литературными данными.

В системах, стабилизированных Span 85, через сутки после приготовления на дне пробирок наблюдался осадок ярко-красного цвета. Количество осадка возрастало с увеличением кислотности, а оптическая плотность органозоля закономерно снижалась с 1.26 до 0.26 (рис. 2б). Однако после интенсивного перемешивания (встряхивания) системы становились гомогенными, осадок полностью исчезал. Оптическая плотность таких редиспергированных органозолей, напротив, росла с увеличением кислотности (с 1.45 до 1.76, рис. 2в). При этом для редиспергированных систем также фиксировался батохромный сдвиг максимума поглощения (с 521 до 526 нм) и уширение пика (с 61 до 70 нм, рис. 2в).

Оцененная из изменения оптической плотности на максимуме поглощения доля золота, выпадающего в осадок, составила:

- около 13% для случая 1 M HCl;
- ~60% для случая 3 M HCl;
- 80–85% для случаев 5–9 M HCl.

Данные характеризации полученных органозолей методами ДРС и лазерного электрофореза представлены в табл. 1.

Органозоли, стабилизированные Span 80, характеризовались высокой мутностью (интенсивность рассеяния света 7000–10000 kcps). Это типичные значения для эмульсий, указывающие на наличие вторичного рассеяния. При этом гидродинамический диаметр регистрируемых объектов составлял ~200 нм, индекс полидисперсности (PDI) не превышал 0.15 и не зависел от условий синтеза. Значения ζ-потенциала были низкими, зависимости от кислотности фона не прослеживалось. Данные ДРС и спектрофотометрии позволяют предположить, что регистрируются не индивидуальные наночастицы золота, а крупные мицеллярные агрегаты. Такие агрегаты могут содержать инкапсулированные частицы золота малого размера. Низкие значения ζ-потенциала и отсутствие его зависимости от кислотности фона могут указывать на существенную «размытость» диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС). Наблюдаемый батохромный сдвиг и сужение пика ППРП с ростом кислотности могут быть связаны с изменением окружения частиц или их морфологии внутри агрегатов. Батохромный сдвиг чаще всего является показателем агломерации частиц, вполне ожидаемого для данных систем процесса. Также следует отметить, что высокая кислотность фона может приводить к «сжатию» обратных мицелл и снижению полидисперсности наночастиц. Показателем этого, как правило, и является сужение пика ППРП.

Для систем на основе Span 85 после очистки от пыли органозоли были прозрачными. Величина гидродинамического диаметра увеличивалась с ростом кислотности и сопровождалась ростом интенсивности

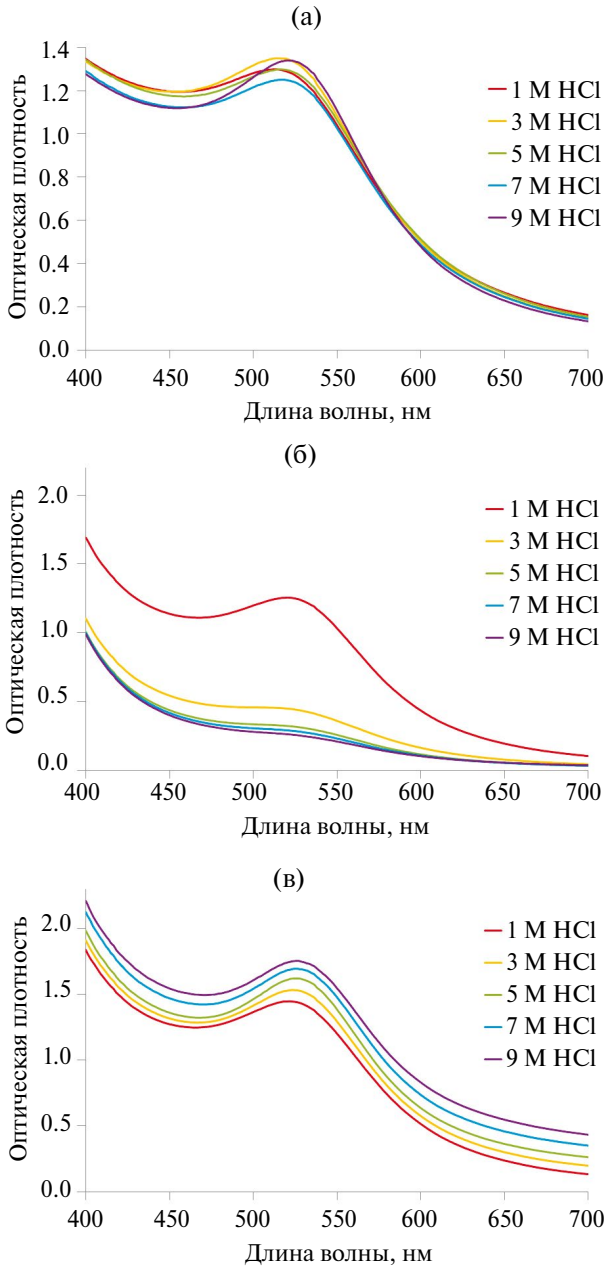


Рис. 2. Спектры поглощения органозолей золота, стабилизированных сорбитанолеатом (а) и сорбитантриолеатом (б, в) через сутки после начала синтеза, для образцов с разной кислотностью водной фазы: до перемешивания (б), тот же органозоль после перемешивания (в)

Fig. 2. Absorption spectra of gold organosols stabilized with sorbitan oleate (a) and sorbitan trioleate (б, в) one day after the start of synthesis, for samples with different acidities of the aqueous phase: before mixing (б); the same organosol after mixing (в)

рассеяния света. PDI во всех случаях составлял ~0.3, что указывает на более широкое размерное распределение. Прозрачность органозолей позволяют утверждать, что в данном случае, вероятнее всего, регистрируются индивидуальные наночастицы золота, стабилизированные

Таблица 1. Характеристики органозолей золота, стабилизированных сорбитанолеатами с разным кислотным фоном водной фазы

Table 1. Characteristics of gold organosols stabilized with sorbitan oleates under different acidic conditions of the aqueous phase

C_{HCl}	d_h, нм		PDI	I*, kcps	ζ, мВ
	n-усред.	*z*-усред.			
Span 80					
1 M	140 ± 20	217 ± 2	0.12 ± 0.06	340 ± 20	3.7 ± 0.6
3 M	160 ± 20	223 ± 2	0.09 ± 0.06	380 ± 20	2.2 ± 0.6
5 M	170 ± 20	221 ± 2	0.08 ± 0.05	410 ± 10	4.0 ± 0.9
7 M	140 ± 30	216 ± 3	0.13 ± 0.07	380 ± 20	3.1 ± 0.7
9 M	150 ± 20	212 ± 2	0.09 ± 0.05	420 ± 20	7 ±2
Span 85					
1 M	4.2 ± 0.2	15 ± 1	0.32 ± 0.02	138 ± 1	2.6 ± 0.7
3 M	6.2 ± 0.7	23 ± 1	0.32 ± 0.03	155 ± 3	2.1 ± 0.4
5 M	8 ± 1	30 ± 1	0.33 ± 0.03	175 ± 5	3.6 ± 0.5
7 M	7 ± 1	30 ± 1	0.35 ± 0.03	173 ± 4	8.9 ± 0.7
9 M	10 ± 2	36 ± 2	0.32 ± 0.06	151 ± 3	9.1 ± 0.7

Примечание. C_{HCl} – концентрация соляной кислоты в растворе $HAuCl_4$; d_h – гидродинамический диаметр наночастиц; PDI – индекс полидисперсности; I – интенсивность рассеяния света; kcps – тысяч фотонов в секунду, ζ – электрокинетический потенциал.

*В случае Span 80 максимальное значение интенсивности рассеяния света составляло 6000–10000 kcps, в таблице приводится оптимизированное значение рассеяния света для минимизации вклада вторичного рассеяния. Для оптимизации интенсивности рассеяния света изменялась мощность падающего лазерного излучения за счет варьирования ширины оптической щели.

**В случае Span 85 в таблице максимальное значение интенсивности рассеяния света (наибольшая ширина щели, полная мощность лазера).

Note. C_{HCl} – concentration of hydrochloric acid in the $HAuCl_4$ solution; d_h – hydrodynamic diameter of nanoparticles; PDI – polydispersity index; I – light scattering intensity; kcps – kilo counts per second; ζ – zeta potential.

*In the case of Span 80, the maximum light scattering intensity was 6000–10000 kcps; the table presents the optimized light scattering value to minimize the contribution of multiple scattering. To optimize the light scattering intensity, the power of the incident laser radiation was adjusted by varying the optical slit width.

**In the case of Span 85, the table presents the maximum light scattering intensity (largest slit width, full laser power).

тонкой оболочкой ПАВ. Обратимая седиментация частиц при повышении кислотности фона указывает, что увеличение ионной силы водной псевдофазы приводит к частичной коагуляции частиц. Однако образующиеся агрегаты являются непрочными и легко разрушаются при слабом механическом воздействии. Это характерно для систем, находящихся вблизи порога агрегативной устойчивости. Так как значение солюбилизационной емкости превышает предельное, прозрачность системы может указывать на выделение воды в отдельную фазу, которая удаляется в процессе фильтрования.

В случае Span 85 наблюдался заметный рост ζ-потенциала частиц при увеличении кислотности фона. В соответствии с описанным выше механизмом действия неионных ПАВ как заряжающих агентов [17], величина поверхностного заряда наночастиц в неполярных средах определяется эффективностью переноса носителей заряда с наночастиц металла на молекулы ПАВ с их последующей стабилизаций полярной полостью обратной мицеллы. Можно предположить, что добавление сильной кислоты активирует данный процесс переноса. Это приводит к росту поверхностного потенциала наночастиц и, как следствие, увеличению их ζ-потенциала.

Также следует отметить, что в соответствии с классической теорией солюбилизации увеличение концентрации кислоты приводит к резкому снижению предельных значений солюбилизационной емкости. Кроме того, высокая концентрация кислоты может приводить к разрушению обратных мицелл и снижению концентрации носителей заряда в диффузной части ДЭС. В таком случае будет наблюдаться увеличение толщины ДЭС, что приводит к росту дзета-потенциала. При этом необходимо отметить, что при снижении концентрации противоионов ниже определенного предела может наблюдаться полное исчезновение электрокинетических явлений. Данное явление наблюдалось авторами работ [41, 42]. В этих работах предложена альтернативная точка зрения, что причиной роста дзета-потенциала в неполярных средах может являться рост концентрации противоионов

(в данном случае хлорид-ионов) в диффузной части ДЭС. В работе [41] авторы показали, что при концентрации ПАВ (Aerosol OT) ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) наночастицы серебра в среде *н*-декана обладают нулевым ζ-потенциалом по причине практически полного отсутствия носителей заряда в диффузной части ДЭС. Авторы предполагают, что в данном случае поверхностный заряд наночастиц полностью компенсируется адсорбционным слоем, что приводит к отсутствию электрокинетических явлений. ДЭС в данном случае имеет структуру сферического конденсатора. При более высокой концентрации ПАВ образуются мицеллы, способные стабилизировать заряженные частицы и формировать диффузную часть ДЭС. В работе [42] показано, что добавление сольватирующего растворителя с более высокой диэлектрической проницаемостью (хлороформа) также приводит к появлению стабилизированных носителей заряда (в данном случае стабилизаторами выступают молекулы хлороформа), что выражается в наличии явления электрофореза даже в области концентрации ПАВ ниже ККМ. Хотя данная гипотеза отличается от классических представлений о строении ДЭС, ее важной особенностью является указание на необходимость наличия носителей заряда в диффузной части ДЭС для возникновения электрокинетических явлений. В случае более крупных агрегатов на основе Span 80 данные эффекты менее выражены, значимого влияния кислотности водной псевдофазы на ζ-потенциал наночастиц не наблюдается.

Получение и характеризация наночастиц серебра

На рис. 3 представлены спектры поглощения органозолей серебра, стабилизированных смесями Span 80/олеиновая кислота и Span 85/олеиновая кислота. Во всех образцах наблюдалась полоса ППРП в области 400–420 нм характерная для наночастиц серебра.

Для систем на основе Span 80 зависимость эффективности синтеза от мольной доли олеиновой кислоты носила немонотонный характер (рис. 4). По данным литературы, значение молярного коэффициента экстинкции наночастиц золота малого размера, определенное методом атомно-адсорбционной спектрометрии, составляет около 1.5×10^4 л/(моль·см). Для удобства оценки эффективности синтеза это значение

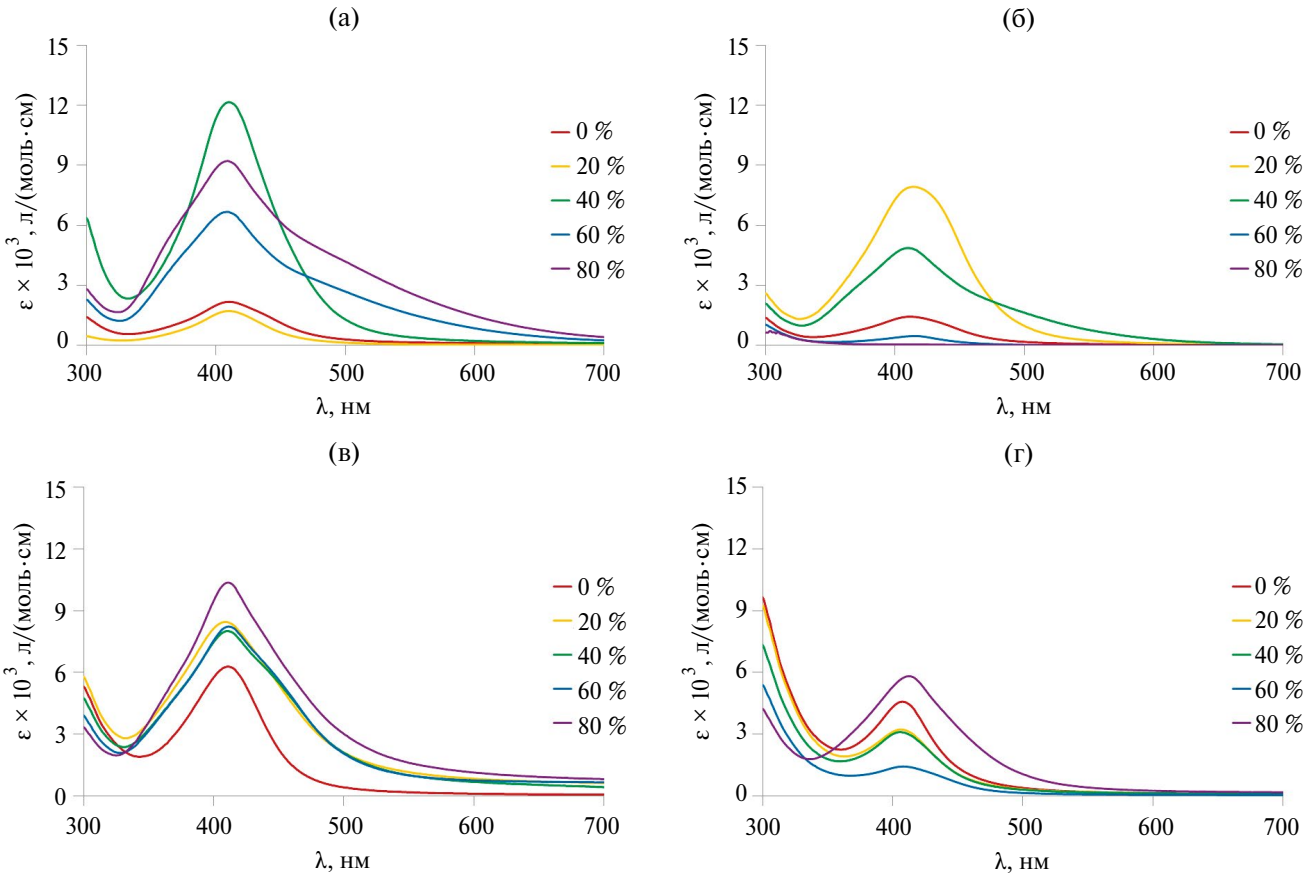


Рис. 3. Спектры поглощения органозолей серебра, стабилизированных Span 80 (а, б) и Span 85 (в, г) с добавками олеиновой кислоты. Мольная доля олеиновой кислоты варьировалась от 0 до 80%. Суммарная концентрация ПАВ и олеиновой кислоты 0.25 (а, в) и 0.5 М (б, г)
Fig. 3. Absorption spectra of silver organosols stabilized with Span 80 (а, б) and Span 85 (в, г) with additions of oleic acid. The mole fraction of oleic acid was varied from 0 to 80%. The total concentration of surfactant and oleic acid was 0.25 (а, в) and 0.5 M (б, г)

является максимальным по оси ординат на рис. 4. При суммарной концентрации стабилизаторов, равной 0.25 М, введение 40–80% олеиновой кислоты приводило к существенному росту эффективности по сравнению с индивидуальным Span 80. При этом для смесей с 60 и 80% олеиновой кислоты наблюдалось значительное уширение пика ППРП (ПШПВ увеличивалась с 43 до 79 нм) и появление интенсивного поглощения в длинноволновой области. Для систем на основе Span 85 наблюдалось слабое увеличение эффективности синтеза с ростом доли олеиновой кислоты, сопровождавшееся уширением пика ППРП (с 32 до ~60 нм).

Увеличение суммарной молярной концентрации смеси ПАВ + олеиновая кислота оказывало негативное влияние на эффективность синтеза для обоих типов стабилизаторов. В случае Span 80 зависимость от состава также была немонотонной с максимумом эффективности при 20% олеиновой кислоты и падением практически до нуля при 60–80%. Для Span 85 эффективность синтеза снижалась в 2–3 раза, при этом характер зависимости от состава смеси практически не менялся.

Результаты ДРС представлены в табл. 2.

Для Span 80 добавление олеиновой кислоты приводило к уменьшению гидродинамического диаметра частиц. Важно отметить, что при доле олеиновой кислоты 40% и выше интенсивность рассеяния света снижалась. Системы переставали быть мутными, что указывает на исчезновение крупных агрегатов на основе молекул ПАВ. Для системы с 80% олеиновой кислоты и общей концентрацией 0.25 М наблюдалось интенсивное поглощение лазерного излучения. Это сделало невозможным прямое измерение гидродинамического диаметра и потребовало дополнительного разбавления образца. Для минимизации влияния разбавления на характеристики наночастиц в качестве разбавителя использовали раствор смеси ПАВ и олеиновой кислоты аналогичной концентрации с аналогичным значением коэффициента солюбилизации. Для случая Span 85 влияние добавок олеиновой кислоты на гидродинамический диаметр было менее выраженным: он составлял 30–40 нм для смешанных систем и ~100 нм для индивидуального Span 85. Увеличение ζ-потенциала частиц с ростом доли олеиновой кислоты наблюдалось для обоих типов систем (рис. 5). Исключение составила система с 80% олеиновой кислоты (0.25 М). Для данной системы, корректное измерение ζ-потенциала было затруднено из-за сильного поглощения света, что также потребовало разбавления образца.

Для Span 80 немонотонная зависимость эффективности синтеза и размеров частиц от доли олеиновой кислоты может быть интерпретирована в рамках модели, в которой олеиновая кислота выступает как со-ПАВ. На начальном этапе (20–40% олеиновой кислоты) ее молекулы встраиваются в слой Span 80, оптимизируя кривизну межфазного слоя. Это создает более благоприятные условия для нуклеации и роста наночастиц, ведет к увеличению выхода, уменьшению размера агрегатов ПАВ и исчезновению мутности. При дальнейшем увеличении доли олеиновой кислоты (>40%) система, по-видимому, претерпевает структурную перестройку. Уширение пика ППРП и появление длинноволнового поглощения (при 60–80% олеиновой кислоты) является показателем формирования либо крупных частиц, либо частиц несферической формы (например, стержней или пластин). Это делает данную систему перспективной для направленного синтеза анизотропных наноструктур.

В случае Span 85 добавки олеиновой кислоты не оказывают существенного влияния упаковку молекул

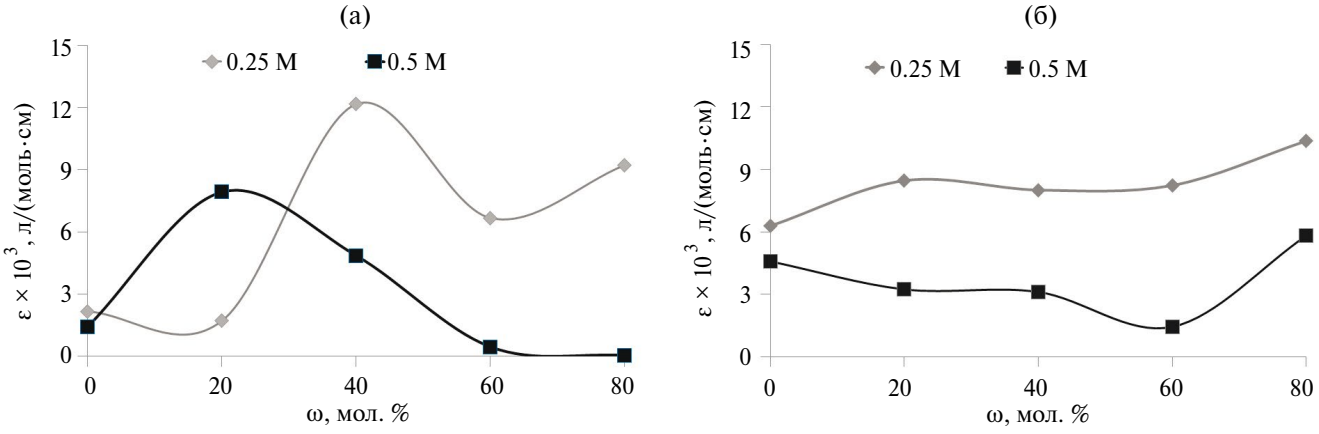


Рис. 4. Молярный коэффициент экстинкции на максимуме поглощения в расчете на весь металл в системе для органозолей серебра, стабилизированных Span 80 (а) и Span 85 (б) с добавками олеиновой кислоты. Мольная доля олеиновой кислоты варьировалась от 0 до 80%. Суммарная концентрация ПАВ и олеиновой кислоты 0.25 (серые линии и маркеры) и 0.5 М (черные линии и маркеры)

Fig. 4. Molar extinction coefficient at the absorption maximum calculated per total metal in the system for silver organosols stabilized with Span 80 (a) and Span 85 (б) with additions of oleic acid. The mole fraction of oleic acid was varied from 0 to 80%. The total concentration of surfactant and oleic acid was 0.25 (gray lines and markers) and 0.5 M (black lines and markers)

Таблица 2. Результаты характеризации наночастиц серебра, стабилизированных смесью сорбитанолеатов и олеиновой кислоты, методом динамического рассеяния света

Table 2. Results of characterization of silver nanoparticles stabilized with a mixture of sorbitan oleates and oleic acid by dynamic light scattering

ω, %	Span 80				Span 85			
	d_h, нм		PDI	I, kcps	d_h, нм		PDI	I, kcps
	n-усред.	z-усред.			n-усред.	z-усред.		
Общая концентрация 0.25 М								
0	60 ± 2	145.8 ± 0.7	0.22 ± 0.07	7510 ± 20	27.0 ± 0.9	103 ± 2	0.33 ± 0.04	1240 ±10
20	68 ± 2	176 ± 1	0.23 ± 0.06	6120 ± 10	22.7 ± 0.9	37.4 ± 0.4	0.13 ± 0.01	466 ± 1
40	19.0 ± 0.8	74 ± 2	0.34 ± 0.07	1130 ± 20	20 ± 1	37.7 ± 0.4	0.17 ± 0.01	78.3 ± 0.2
60	14.0 ± 0.5	33.0 ± 0.4	0.22 ± 0.09	225 ± 1	18 ± 1	32.4 ± 0.4	0.16 ± 0.01	58.3 ± 0.1
80	12.9 ± 0.3*	44.7 ± 0.3*	0.31 ± 0.04*	227.2 ± 0.07*	10.5 ± 0.2	30.4 ± 0.4	0.26 ± 0.04	914 ± 4
Общая концентрация 0.5 М								
0	19.3 ± 0.6	75 ± 1	0.33 ± 0.04	1059 ± 8	56 ± 4	146 ± 6	0.24 ± 0.01	411 ± 6
20	17.4 ± 0.7	30.5 ± 0.1	0.14 ± 0.07	654 ± 1	60 ± 3	117 ± 1	0.17 ± 0.01	525 ± 5
40	31 ± 1	41.4 ± 0.2	0.09 ± 0.01	976 ± 2	56 ± 3	86.0 ± 0.6	0.12 ± 0.01	775 ± 2
60	8.9 ± 0.2	30.8 ± 0.4	0.30 ± 0.03	263 ± 1	66 ± 3	281 ± 8	0.36 ± 0.06	3800 ± 200
80	25 ± 4	80 ± 10	0.30 ± 0.08	100 ± 2	28 ± 2	42.0 ± 0.3	0.11 ± 0.01	1574 ± 4

Примечание. ω – мольная доля олеиновой кислоты; d_h – гидродинамический диаметр наночастиц; PDI – индекс полидисперсности; I – интенсивность рассеяния света; kcps – тысяч фотонов в секунду.
*По причине сильного поглощения лазерного излучения (на детектор не попадает достаточное количество фотонов для корректного построения автокорреляционной функции), система исследовалась разбавленной в 2 раза. Интенсивность рассеяния света для системы без разбавления составляла 8.8 kcps.
Note. ω – mole fraction of oleic acid; d_h – hydrodynamic diameter of nanoparticles; PDI – polydispersity index; I – light scattering intensity; kcps – kilo counts per second.
*Due to strong absorption of laser radiation (an insufficient number of photons reaches the detector for proper construction of the autocorrelation function), the system was studied after a 2-fold dilution. The light scattering intensity for the undiluted system was 8.8 kcps.

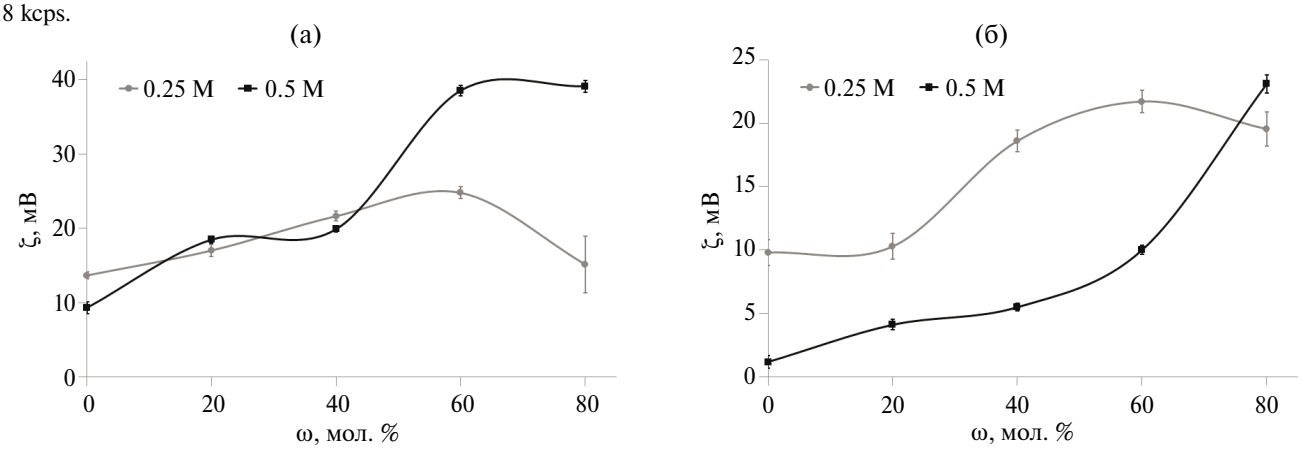


Рис. 5. Электрокинетический потенциал частиц в органозолях серебра, стабилизированных Span 80 (а) и Span 85 (б) с добавками олеиновой кислоты. Мольная доля олеиновой кислоты варьировалась от 0 до 80%. Суммарная концентрация ПАВ и олеиновой кислоты 0.25 (серые линии и маркеры) и 0.5 М (черные линии и маркеры)
Fig. 5. Zeta potential of particles in silver organosols stabilized with Span 80 (a) and Span 85 (б) with additions of oleic acid. The mole fraction of oleic acid was varied from 0 to 80%. The total concentration of surfactant and oleic acid was 0.25 (gray lines and markers) and 0.5 M (black lines and markers)

в адсорбционном слое из-за его высокой плотности. Это объясняет слабое влияние на эффективность синтеза и размер частиц. Тем не менее монотонный рост ζ-потенциала с увеличением доли олеиновой кислоты может указывать, что какая-то часть молекул олеиновой кислоты все же адсорбируется на поверхности частиц или встраивается в слой Span 85. Другим вариантом интерпретации данных может быть участие олеиновой

кислоты в формировании диффузной части ДЭС и стерической стабилизации противоионов. С учетом того, что в случае Span 80 также наблюдается рост ζ-потенциала наночастиц с увеличением доли олеиновой кислоты, данный вариант видится более вероятным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К ключевым результатам работы можно отнести обнаруженное влияние кислотности водной фазы на эффективность синтеза, электрокинетический потенциал наночастиц и процент металла, выпадающего в осадок. Данный эффект наблюдался для случая наночастиц золота, стабилизованных Span 85. Примечательно, что для пептизации осадка достаточно простого ручного встряхивания. После этого образуется органозоль с оптическими свойствами, типичными для наночастиц золота малого размера. Данные системы могут быть использованы, например, для получения нанопорошков золота. Благодаря сохранению характеристичных плазмонных свойств они могут представлять интерес для катализа и сенсорных приложений. Простая пептизация таких порошков может быть использована для получения концентрированных золей золота – материала-предшественника для печатной электроники.

Также в работе показано, что добавки олеиновой кислоты могут быть использованы для увеличения эффективности синтеза наночастиц, контроля величины их электрокинетического потенциала и в качестве частичной замены более дорогостоящих ПАВ. В случае более объемной молекулы Span 85 влияние олеиновой кислоты менее выраженное, чем в случае Span 80. Span 80 образует «динамичную» матрицу, свойствами которой можно управлять добавлением со-ПАВ, например, рассмотренной в работе олеиновой кислоты. Это позволяет в широких пределах менять размер мицеллярного темплата, что существенно сказывается на характеристиках получаемых наночастиц. Span 85 формирует более жесткий адсорбционный слой. Наличие трех гидрофобных остатков олеиновой кислоты создает стерические затруднения для образования смешанных мицелл. Это приводит к образованию индивидуальных частиц малого размера, но делает систему малочувствительной к внешним воздействиям. Схематически процесс формирования смешанных мицелл в системе Span 80/олеиновая кислота и ограничения их формирования в случае системы Span 85/олеиновая кислота представлены в графическом абстракте.

Таким образом, выбор между Span 80 и Span 85 должен диктоваться конечной целью. Span 85 предпочтителен для получения изотропных частиц с контролируемым поверхностным зарядом. Дзета-потенциал частиц чувствителен к кислотности водной псевдофазы, можно также ожидать влияния ионной силы. Такие системы могут быть использованы в качестве окрашенных чернил для электрофоретических дисплеев. Span 80 и его смеси с олеиновой кислотой открывают возможности для получения сложных структур и частиц с регулируемой морфологией. Это востребовано в электронных и сенсорных приложениях. Однако в данном случае теряется возможность влиять на их электрокинетический потенциал посредством варьирования кислотного фона водной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Israelachvili J. The science and applications of emulsions — an overview. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 1994. Vol. 91. Pp. 1–8. https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)02743-9
2. Boutonnet M., Kizling J., Stenius P. et al. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids Surf*. 1982. Vol. 5. no. 3. Pp. 209–225. https://doi.org/10.1016/0166-6622(82)80079-6
3. Eastoe J., Warne B. Nanoparticle and polymer synthesis in microemulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*. 1996. Vol. 1. no. 6. Pp. 800–805. https://doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80084-7
4. Capek I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2004. Vol. 110. nos. 1–2. Pp. 49–74. https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.003
5. Carrillo-Gaytan R.P., Rivera-Rangel R.D., Razo-Lazcano T.A. et al. Synthesis of AuNPs in microemulsion and nano-emulsion systems using aqueous extract of *C. chayamansa* leaves as reducing agent. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2024. Vol. 687. P. 133460. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133460
6. Dua T.K., Giri S., Nandi G. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using *Eupatorium adenophorum* leaf extract: characterizations, antioxidant, antibacterial and photocatalytic activities. *Chem. Pap*. 2023. Vol. 77. no. 6. Pp. 2947–2956. https://doi.org/10.1007/s11696-023-02676-9
7. Xianyun Gong, Jadhav N.D., Lonikar V.V. et al. An overview of green synthesized silver nanoparticles towards bioactive antibacterial, antimicrobial and antifungal applications. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2024. Vol. 323. P. 103053. https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103053

8. Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2006. Vol. 128–130. Pp. 5–15. https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.009
9. Nave S., Eastoe J., Penfold J. What is so special about Aerosol-OT? 1. Aqueous systems. *Langmuir*. 2000. Vol. 16. no. 23. Pp. 8733–8740. https://doi.org/10.1021/la000341q
10. Nave S., Eastoe J., Heenan R.K. et al. What is so special about Aerosol-OT? 2. Microemulsion systems. *Langmuir*. 2000. Vol. 16. no. 23. Pp. 8741–8748. https://doi.org/10.1021/la000342i
11. Rajapantulu A., Bandyopadhyaya R. Formation of gold nanoparticles in water-in-oil microemulsions: Experiment, mechanism, and simulation. *Langmuir*. 2021. Vol. 37. no. 22. Pp. 6623–6631. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00084
12. Hsu M.F., Dufresne E.R., Weitz D.A. Charge stabilization in nonpolar solvents. *Langmuir*. 2005. Vol. 21. no. 11. Pp. 4881–4887. https://doi.org/10.1021/la046751m
13. Poovarodom S., Poovarodom S., Berg J.C. Effect of alkyl functionalization on charging of colloidal silica in apolar media. *J. Colloid Interface Sci*. 2010. Vol. 351. no. 2. Pp. 415–420. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.058
14. Eunseon Park, Seungju Lee, Hyunjung Lee et al. Full-color electrophoretic display using charged colloidal arrays of core–shell microspheres with enhanced color tunability in non-polar medium. *Adv. Opt. Mater*. 2021. Vol. 9. no. 21. P. 2100833. https://doi.org/10.1002/adom.202100833
15. Strubbe F., Neyts K. Charge transport by inverse micelles in non-polar media. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2017. Vol. 29. no. 45. P. 453003. https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa8bf6
16. Smith G.N., Eastoe J. Controlling colloid charge in nonpolar liquids with surfactants. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2013. Vol. 15. no. 2. Pp. 424–439. https://doi.org/10.1039/c2cp42625k
17. Gacek M.M., Berg J.C. Effect of surfactant hydrophile-lipophile balance (HLB) value on mineral oxide charging in apolar media. *J. Colloid Interface Sci*. 2015. Vol. 449. Pp. 192–197. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.075
18. Gacek M.M., Berg J.C. Effect of synergists on organic pigment particle charging in apolar media. *Electrophoresis*. 2014. Vol. 35. nos. 12–13. Pp. 1766–1772. https://doi.org/10.1002/elps.201300593
19. Poovarodom S., Berg J.C. Effect of particle and surfactant acid-base properties on charging of colloids in apolar media. *J. Colloid Interface Sci*. 2010. Vol. 346. no. 2. Pp. 370–377. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.012
20. Popovetskiy P.S. Models for stabilization of charged particles with surfactants in nonpolar media. *Colloid J*. 2023. Vol. 85. no. 6. Pp. 985–995. https://doi.org/10.1134/S1061933X23600823
21. Popovetskiy P.S., Kolodin A.N., Maximovskiy E.A. et al. Electrophoretic concentration and production of conductive coatings from silver nanoparticles stabilized with non-ionic surfactant Span 80. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2021. Vol. 625. P. 126961. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126961
22. Popovetskiy P.S. Synthesis and characterization of silver nanoparticles in reverse micelles of nonionic surfactants and in their mixed micelles with AOT. *Colloid J*. 2020. Vol. 82. no. 2. Pp. 144–151. https://doi.org/10.1134/S1061933X2002009X
23. Ru Qiao, Xiao Li Zhang, Yan Li et al. Fabrication of functional microcapsules containing two-phase suspensions for microparticle-based displays. *2006 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference*. 2006. Pp. 666–667. https://doi.org/10.1109/NMDC.2006.4388952
24. Espinosa C.E., Qiong Guo, Singh V. et al. Particle charging and charge screening in nonpolar dispersions with nonionic surfactants. *Langmuir*. 2010. Vol. 26. no. 22. Pp. 16941–16948. https://doi.org/10.1021/la1033965
25. Chrun J., Da Silva A., Vancaeyzeele C. et al. Electrophoretic displays for IR emissivity modulation and temperature control. *J. Mater. Chem. C*. 2022. Vol. 11. no. 1. Pp. 141–150. https://doi.org/10.1039/d2tc04147b

26. Lohmann V., Rolland M., Truong N.P. et al. Controlling size, shape, and charge of nanoparticles via low-energy miniemulsion and heterogeneous RAFT polymerization. *Eur. Polym. J*. 2022. Vol. 176. P. 111417. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111417
27. Ning Li, Zhiqian Sun, Yunhui Pang et al. Microscopic mechanism for electrocoalescence of water droplets in water-in-oil emulsions containing surfactant: A molecular dynamics study. *Sep. Purif. Technol*. 2022. Vol. 289. P. 120756. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120756
28. Yezer B.A., Khair A.S., Sides P.J. et al. Determination of charge carrier concentration in doped nonpolar liquids by impedance spectroscopy in the presence of charge adsorption. *J. Colloid Interface Sci*. 2016. Vol. 469. Pp. 325–337. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.014
29. Mourdikoudis S., Menelaou M., Fiuza-Maneiro N. et al. Oleic acid/oleylamine ligand pair: a versatile combination in the synthesis of colloidal nanoparticles. *Nanoscale Horiz*. 2022. Vol. 7. no. 9. Pp. 941–1015. https://doi.org/10.1039/D2NH00111J
30. Di Li, Deli Jiang, Min Chen et al. An easy fabrication of monodisperse oleic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Mater. Lett*. 2010. Vol. 64. no. 22. Pp. 2462–2464. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.08.025
31. Bloemen M., Brullot W., Luong T.T. et al. Improved functionalization of oleic acid-coated iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *J. Nanopart. Res*. 2012. Vol. 14. P. 1100. https://doi.org/10.1007/s11051-012-1100-5
32. Azeez N.A., Saravanan M., Chandar N.R.K. et al. Enhancing the aspirin loading and release efficiency of silver oxide nanoparticles using oleic acid-based bio-surfactant from *Enteromorpha intestinalis*. *Appl. Organomet. Chem*. 2020. Vol. 34. no. 11. P. e5934. https://doi.org/10.1002/aoc.5934
33. Xiaohong Kang, Bin Wang, Lei Zhu et al. Synthesis and tribological property study of oleic acid-modified copper sulfide nanoparticles. *Wear*. 2008. Vol. 265. nos. 1–2. Pp. 150–154. https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.09.009
34. López-Millán A., Zavala-Rivera P., Esquivel R. et al. Aqueous-organic phase transfer of gold and silver nanoparticles using thiol-modified oleic acid. *Appl. Sci*. 2017. Vol. 7. no. 3. P. 273. https://doi.org/10.3390/app7030273
35. Yong Wang, Hong Yang. Oleic acid as the capping agent in the synthesis of noble metal nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids. *Chem. Commun*. 2006. no. 24. P. 2545. https://doi.org/10.1039/b604269d
36. Sunho Jeong, Su Hyeon Lee, Yejin Jo et al. Air-stable, surface-oxide free Cu nanoparticles for highly conductive Cu ink and their application to printed graphene transistors. *J. Mater. Chem. C*. 2013. Vol. 1. no. 15. Pp. 2704–2710. https://doi.org/10.1039/c3tc00904a
37. Yang H.T., Shen C.M., Wang Y.G. et al. Stable cobalt nanoparticles passivated with oleic acid and triphenylphosphine. *Nanotechnology*. 2004. Vol. 15. no. 1. Pp. 70–74. https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/1/014
38. Bala T., Swami A., Prasad B.L.V. et al. Phase transfer of oleic acid capped $Ni_{core}Ag_{shell}$ nanoparticles assisted by the flexibility of oleic acid on the surface of silver. *J. Colloid Interface Sci*. 2005. Vol. 283. no. 2. Pp. 422–431. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.018
39. Anwar A., Abdalla S.A.O., Aslam Z. et al. Oleic acid–conjugated silver nanoparticles as efficient antiamoebic agent against *Acanthamoeba castellanii*. *Parasitol. Res*. 2019. Vol. 118. no. 7. Pp. 2295–2304. https://doi.org/10.1007/s00436-019-06329-3
40. Çinar S., Gündüz G., Mavis B. et al. Synthesis of silver nanoparticles by oleylamine-oleic acid reduction and its use in making nanocable by coaxial electrospinning. *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2011. Vol. 11. no. 4. Pp. 3669–3679. https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3812
41. Bulavchenko A.I., Popovetskiy P.S. Structure of adsorption layer of silver nanoparticles in sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate solutions in *n*-decane as observed by photon-correlation spectroscopy and nonaqueous electrophoresis. *Langmuir*. 2014. Vol. 30. no. 43. Pp. 12729–12735. https://doi.org/10.1021/la5004935
42. Bulavchenko A.I., Shaparenko N.O., Kompan'kov N.B. et al. The formation of free ions and electrophoretic mobility of Ag and Au nanoparticles in *n*-hexadecane–chloroform mixtures at low concentrations of AOT. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2020. Vol. 22. no. 26. Pp. 14671–14681. https://doi.org/10.1039/D0CP02153A

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Поповецкий Павел Сергеевич — канд. хим. наук; вед. науч. сотр., зав. лаб. химии экстракционных процессов, Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Российская Федерация
E-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru
https://orcid.org/0000-0001-7010-1518

Бурмакина Дарья Дмитриевна — ст. лаборант, Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук; студент, Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Российская Федерация
E-mail: d.burmakina@g.nsu.ru

Чубарь Виктория Сергеевна — ст. лаборант, Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук; студент, Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Российская Федерация
E-mail: vika.chubar@yandex.ru

ABOUT THE AUTHORS

Popovetskiy, Pavel S. — Cand. Sc. (Chemistry); Leading Researcher, Head of the Laboratory of Extraction chemistry, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation
E-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru
https://orcid.org/0000-0001-7010-1518

Burmakina, Darya D. — Senior Laboratory Assistant, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Specialist degree student, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation
E-mail: d.burmakina@g.nsu.ru

Chubar, Victoria S. — Senior Laboratory Assistant, A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Bachelor's degree student, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation
E-mail: vika.chubar@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.02.2026
После доработки 21.04.2026
Принята к публикации 21.04.2026

Received February 18, 2026
Revised April 21, 2026
Accepted April 21, 2026