УДК 544. 77. 022

ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ЗОЛЯМИ НИТРИДА УГЛЕРОДА И ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2025 г. А. И. Горшкова[1, 2], А. Г. Нугманова[2], А. И. Звягина[2], Е. К. Уродкова[2], А.А. Михайлов[3], П.В. Приходченко[3], М. А. Калинина[2, *]

[1]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские Горы 1, стр. 73, факультет наук о материалах, Москва, 119991, Россия

[2]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071, Россия

[3] Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991, Россия

** e-mail: kalinina@phyche. ac. ru*

Поступила в редакцию 12.08.2025 г.
После доработки. 03.09.2025 г.
Принята к публикации 03.09.2025 г.

В работе предложен новый метод получения устойчивых высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных двумерными частицами нитрида углерода (g-C_3N_4) и его смесей с оксидом графена (ОГ), в системе вода/н-гексан, за счёт электростатических взаимодействий с ацетатом цинка $Zn(OAc)_2$. С помощью оптической микроскопии и оценки скорости седиментации установлены оптимальные параметры получения эмульсий с концентрацией g-C_3N_4 до 6 мг/мл. Формирование эмульсий типа «масло в воде» (o/w) при стабилизации как частицами g-C_3N_4, так и бинарными дисперсиями ОГ/g-C_3N_4, было подтверждено с помощью флуоресцентной микроскопии с использованием водорастворимого красителя флуоресцеина. Анализ ζ-потенциала золя g-C_3N_4 и эмульсий, стабилизированных g-C_3N_4, позволил предположить основной механизм стабилизации высококонцентрированных эмульсий Пикеринга. Установлено, что ацетат-ионы (CH_3COO^-) способствуют миграции отрицательно заряженных частиц g-C_3N_4 из водной фазы на межфазную границу, в то время как катионы цинка (Zn^{2+}) адсорбируются на поверхности g-C_3N_4, предотвращая взаимное отталкивание частиц в оболочке капель эмульсии. При формировании эмульсий Пикеринга на основе бинарных дисперсных систем ОГ/g-C_3N_4 металлокластеры способствуют стабилизации эмульсий за счёт образования координационных связей между карбоксильными группами ОГ и частицами g-C_3N_4. Этот механизм обеспечивает эффективную интеграцию частиц на межфазной границе и предотвращает расслоение

высококонцентрированных эмульсий Пикеринга. Результаты исследования открывают перспективы для разработки универсальных каталитических платформ с контролируемыми свойствами, применимых в процессах деградации органических загрязнителей и синтезе функциональных материалов.

Ключевые слова: эмульсии Пикеринга, нитрид углерода, оксид графена, стабилизация

FABRICATION OF STABLE CONCENTRATED PICKERING EMULSIONS BASED ON CARBON NITRIDE AND GRAPHENE OXIDE

© 2025 г. A. I. Gorshkova, A. G. Nugmanova, A. I. Zvyagina, E. K. Urodkova, P. V. Prikhodchenko, A. A. Mikhailov, M. A. Kalinina

This study introduces a novel method for producing stable, highly concentrated Pickering emulsions in a water/n-hexane system, stabilized by 2D carbon nitride (g-C_3N_4) particles and their hybrid dispersions with graphene oxide (GO). The approach leverages electrostatic interactions induced by zinc acetate ($Zn(OAc)_2$). Sedimentation stability analysis and optical microscopy identified optimal conditions for emulsions with g-C_3N_4 concentrations up to 6 mg/mL. Fluorescence microscopy with fluorescein confirmed oil-in-water (o/w) emulsion formation, stabilized by either g-C_3N_4 alone or GO/g-C_3N_4 binary dispersions. Zeta potential measurements of g-C_3N_4 sols and emulsions revealed the stabilization mechanism: acetate ions (CH_3COO^-) drive negatively charged g-C_3N_4 particles from the aqueous phase to the interface, while zinc cations (Zn^{2+}) adsorb onto g-C_3N_4 surfaces, suppressing particle repulsion within droplet shells. For GO/g-C_3N_4 hybrids, Zn^{2+} further stabilizes emulsions via coordination bonds between GO carboxyl groups and g-C_3N_4, ensuring particle integration and preventing phase separation. The findings offer a labile platform for designing tunable photocatalytic systems for organic pollutant degradation and functional material synthesis.

Keywords: Pickering emulsions, carbon nitride, graphene oxide, stabilization

ВВЕДЕНИЕ

Эмульсии Пикеринга представляют собой дисперсные системы, состоящие из капель одной жидкости, распределённых в другой несмешивающейся жидкости, стабилизированные твёрдыми частицами, адсорбированными на межфазной границе. Впервые этот тип эмульсий был описан С.У. Пикерингом в 1907 г., который установил, что твёрдые частицы способны эффективно предотвращать коалесценцию капель, выступая альтернативой традиционным поверхностно-активным веществам (ПАВ) [1].

Преимущества эмульсий Пикеринга по сравнению с эмульсиями, стабилизированными традиционными ПАВ, заключаются в их относительно высокой устойчивости, обусловленной формированием прочного адсорбционного слоя частиц на границе раздела фаз. Их физико-химические свойства могут быть целенаправленно модифицированы за счёт варьирования размера, морфологии и химической природы стабилизирующих частиц [2].

Наибольший интерес вызывают эмульсии Пикеринга, стабилизированные концентрированными золями твердых наночастиц, которые могут служить двухфазными платформами для синтеза функциональных материалов или применяться в каталитических и фотокаталитических процессах [3–5]. В последние годы значительное внимание уделяется эмульсиям, стабилизированным неорганическими полупроводниками, среди которых наиболее часто используются диоксид титана TiO_2 [3] и оксид цинка ZnO [4], способными выступать в качестве светопоглощающих фотокаталитических микрореакторов [5]. Особое место в ряду подобных систем занимают эмульсии Пикеринга, стабилизированные двумерными неорганическими графеноподобными частицами, такими как оксид графена и нитрид углерода [6–8].

Оксид графена (ОГ) является одной из широко распространённых производных двумерного материала – графена. Структура ОГ представляет собой планарную

поверхность, состоящую из атомов углерода, образующих гексагональную решётку, но с нарушенной sp^2-гибридизацией из-за наличия дефектов и кислородсодержащих функциональных групп, расположенных по краям листа [9]. Частицы ОГ оптически прозрачны в видимом диапазоне длин волн [9–11] и обладают относительно низким уровнем Ферми [12], что в свою очередь обеспечивает эффективное разделение фотоиндуцированного заряда при формировании композитных/гибридных структур [13].

Этот двумерный материал выступает в роли эффективного стабилизатора эмульсий Пикеринга благодаря своей планарной структуре и наличию кислородсодержащих функциональных групп, обуславливающих его дифильность [9, 10, 14]. Частицы ОГ образуют механически прочные адсорбционные слои на межфазной границе, препятствующие коалесценции капель эмульсионной фазы [15]. Нанолисты ОГ стабилизируют эмульсию по типу «масло в воде», а также способны стабилизировать эмульсии с гидрофобными ароматическими растворителями [14]. Модификация оксида графена, например аминогруппами, позволяет получать и обратные системы (вода/масло), расширяя диапазон применяемых растворителей [16].

Нитрид углерода ($g\text{-}C_3N_4$) – это двумерный графеноподобный материал, имеющий слоистую структуру с три-с-триазиновыми (C_3N_3 или C_6N_7) блоками, связанными через атомы азота. Этот материал обладает термической стабильностью до ≈600°C [17], сравнительно небольшой шириной запрещённой зоны (≈2.7 эВ) [18], высокой, близкой к полимерной, механической гибкостью [19]. Кроме того, заряд частиц $g\text{-}C_3N_4$ способен обратимо меняться при изменении pH среды от положительного (pH < 3) до отрицательного (pH > 5) [20, 21]. Благодаря использованию доступных прекурсоров, таких как меламин, мочевина, цианамид и тиомочевина, $g\text{-}C_3N_4$ достаточно просто синтезировать методом термической конденсации [22, 23]. Благодаря сочетанию своих характеристик этот материал получил широкое распространение в фотокаталитических

приложениях как перспективный безметалловый катализатор [24], который проявляет высокую фотокаталитическую активность при облучении видимым светом ($\lambda \geq 420$ нм) в реакциях фотодеструкции различных органических соединений, таких, например, как метиленовый синий [25] или родамин B [26].

Двумерные частицы нитрида углерода также проявляют способность к адсорбции на межфазных границах, хотя его поверхностно-активные свойства существенно уступают таковым у оксида графена [14, 27]. Частицы g-C_3N_4 стабилизируют эмульсии типа "масло в воде" (o/w) при механическом диспергировании в гидрофобных растворителях (например, гексане) [27]. При массовой концентрации частиц 0.25 мг/мл формируются эмульсии с широким распределением капель по размеру в диапазоне 50–150 мкм, что отвечает гидрофильным свойствам g-C_3N_4, подтверждённым измерениями краевого угла смачивания [27].

Введение g-C_3N_4 также повышает стабильность эмульсий, содержащих анионное ПАВ (SDS), в системе вода/гептан [28]. Электростатическое отталкивание между SDS и нанолистами g-C_3N_4 способствует вытеснению более активного ПАВ на межфазную границу и увеличению устойчивости системы, обеспечивая стабилизацию классической эмульсии за счет присутствия неорганических частиц в объеме водной фазы.

Эмульсии, стабилизированные g-C_3N_4, можно использовать в качестве контейнеров для проведения фотокатализа, в частности, для разложения красителей. В работе [8] была получена эмульсия Пикеринга парафин/вода, стабилизированная g-C_3N_4, в которой удалось эффективно разрушить родамин при облучении видимым светом. Эмульсия, стабилизированная нанокомпозитными частицами на основе TiO_2 с добавлением g-C_3N_4, проявила фотокаталитическую активность в видимой области спектра при разложении малахитового зелёного [29].

Следует отметить, что все перечисленные работы касаются получения эмульсий Пикеринга с нитридом углерода в среднем диапазоне концентраций от 0.05 мг/мл до 2 мг/мл [27, 28]. Насколько известно авторам данной работы, о получении стабильных высококонцентрированных (≥ 2 мг/мл) эмульсий Пикеринга на основе g-C_3N до сих пор не сообщалось, в то время как именно такие эмульсии являются наиболее перспективными в качестве двухфазных фотокаталитических систем.

Сочетание полупроводниковых частиц-стабилизаторов двух типов, ОГ и g-C_3N, с различной шириной запрещённой зоны и диапазоном поглощения светового излучения в одной эмульсионной системе открывает потенциальную возможность для получения универсальных реакционных систем с широким диапазоном поглощения, которые могли бы использоваться для фотокаталитических реакций под действием видимого света как в полярных, так и в неполярных растворителях, в том числе, и в одновременном режиме. Оксид графена может обеспечить механическую прочность и способствовать увеличению фотокаталитической активности g-C_3N_4 за счёт низкого уровня Ферми [12], обеспечивая эффективное разделение фотоиндуцированного заряда между компонентами [30, 31].

Ключевой проблемой для реализации этой идеи является собственная низкая механическая устойчивость эмульсий Пикеринга, стабилизированных высококонцентрированными золями на основе нитрида углерода. В то время, как поверхностной активностью ОГ можно управлять за счёт варьирования степени окисления [32] или дополнительной модификации различными функциональными группами [16], структура g-C_3N не предоставляет таких возможностей. Использование классических ПАВ в качестве дополнительных стабилизаторов таких эмульсий сопряжено с рядом ограничений [33–35] прежде всего, с относительно узким диапазоном условий применения (температура, pH, ионная сила) [36]; а также с влиянием ПАВ, адсорбированных на активных центрах, на каталитическую активность частиц [3].

В данной работе впервые предложен простой и надежный подход к созданию устойчивых эмульсий Пикеринга, стабилизированных концентрированными гидрозолями двумерных частиц нитрида углерода и его смесей с ОГ за счёт введения в систему соли двухвалентного металла – ацетата цинка. Стабилизация эмульсий достигается за счёт электростатического отталкивания между анионами соли и частицами нитрида углерода и их вытеснения на межфазную границу – эффекта, обратного наблюдавшемуся в системах g-C_3N_4 и SDS [28], но использующего тот же принцип «высаливания» ПАВ, в данном случае, неорганических частиц, на межфазную границу из объема водной фазы. Ацетат цинка $Zn(OAc)_2$ был выбран в качестве активного высаливающего агента, поскольку в водных растворах способен существовать как в виде диссоциированной соли, так и формировать устойчивые металлокластеры, содержащие два катиона металла и образующие устойчивый координационный мотив типа «гребное колесо» при взаимодействии с рядом органических соединений, в том числе, содержащих карбоксильные группы [37]. Опосредованные взаимодействия такого типа между функционализированными частицами и металлокластером могут оказывать стабилизирующий эффект на адсорбционные слои частиц в эмульсиях Пикеринга, что было ранее продемонстрировано нашей научной группой на примере эмульсий на основе индивидуального оксида графена [31]. Для оценки влияния $Zn(OAc)_2$ на строение и устойчивость высококонцентрированных однокомпонентных эмульсий Пикеринга, стабилизированных наночастицами g-C_3N_4, а также двухкомпонентных эмульсий, стабилизированных наночастицами g-C_3N_4 и ОГ, был проведён сравнительный анализ сформированных эмульсий при варьировании таких параметров, как: концентрация соли, концентрация золя g-C_3N_4 и соотношение g-C_3N_4/ОГ. Тип формируемых эмульсий был определен с использованием методов оптической и флуоресцентной микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Для получения деионизированной воды (ДИВ) воду предварительно очищали на аквадистилляторе ДЭ-10М и затем деионизировали с помощью деионизатора «Водолей». Использованный в работе н-гексан (эталонный, Компонент-Реактив) перегоняли над CaH_2. Остальные реагенты и растворители – перекись водорода (H_2O_2, База N°1 Химреактивов, >30%), серная кислота (H_2SO_4, Компонент-Реактив, >98%), соляная кислота (HCl, Компонент-Реактив, >35%), калий марганцовокислый ($KMnO_4$, Реахим, >99.5%), персульфат калия ($K_2S_2O_8$, Sigma-Aldrich, ≥99%), Оксид фосфора (V) (P_2O_5, Sigma-Aldrich, ≥99%), дигидрат ацетата цинка ($Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2H_2O$, Sigma-Aldrich, ≥98%), графитовая пудра (GNP 350, GraphenOx, ≥98%), флуоресцеин (Фл, Sigma-Aldrich, ≥99%), использовались без предварительной очистки.

Взвешивание проводилось на аналитических весах Ohaus AdventurerPro.

Для синтеза ОГ использовали плитку IKA® C-MAG HS7, термопару IKA® ETS-D5, мешалку вертикальную HT-50DX.

Для получения однослойных частиц ОГ и g-C_3N_4 использовали ультразвуковой гомогенизатор VCX-750-220 с титановым зондом диаметром 13 мм.

Центрифугирование золей ОГ и g-C_3N_4 проводилось на центрифуге Eppendorf Centrifuge 5804R.

Степень окисления ОГ оценивали с помощью метода РФЭС. Обработка спектров проводилась с использованием пакета CasaXPS. Спектры корректировались по положению sp^2 линии углерода (284.6 эВ). Разложение проводилось на суперпозицию функций Гаусса и Лоренца в пропорции 50/50% (GL (50)), производилось вычитание фона по Ширли (Shirley).

Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были получены с использованием рабочей станции Carl Zeiss NVision 40 с ускоряющими напряжениями 5 кВ с использованием вторичного электронного детектора. Гидрозоли наносили на кремниевые подложки и сканировали при ускорении электронного пучка напряжением 5 кВ.

Изображения атомно-силовой микроскопии (АСМ) были получены с использованием сканирующего зондового микроскопа SOLVER P47-PRO (NT-MDT). Были использованы кремниевые зонды с высоким разрешением AFM серии NSG01 (NT-MDT). В качестве твердой подложки использовалась слюда. Измерения проводились в полуконтактном режиме с амплитудой колебаний зонда «свободного воздуха» от 20 до 25 нм (пик-пик).

Микрофотографии и флуоресцентные фотографии были получены с использованием микроскопа Nikon ECLIPSE Ti. Использовалось десятикратное увеличение, а также лазер с длиной волны возбуждения λ_{ex}=408 нм и λ_{ex} =526 нм.

Определение ζ-потенциала выполняли с помощью прибора Zetasizer Nano ZS и погружного электрода («Malvern», Великобритания). Анализ данных выполнялся с помощью оригинального программного обеспечения Zetasizer Software 8.02.

Получение золей оксида графена и нитрида углерода

Оксид графена (ОГ) синтезировали из графитовой пудры GNP350 по ранее описанному в литературе модифицированному методу Хаммерса [38].

На первой стадии графитовую пудру (1 г) добавляли к раствору $K_2S_2O_8$ (1.67 г) и P_2O_5 (1.67 г) в 8 мл концентрированной H_2SO_4. Смесь перемешивали при 80°C в течение 4–5 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры, ее разбавили 350 мл деионизированной воды (ДИВ), затем отфильтровали и промыли достаточным

количеством ДИВ до pH = 7. Полученный окисленный графит сушили при 60–70°C в течение 8 ч.

На второй стадии предварительно окисленный графит повторно диспергировали в 40 мл, охлаждённой концентрированной H_2SO_4. К полученной суспензии, выдержанной в ледяной бане, постепенно добавили 5 г $KMnO_4$ при постоянном перемешивании, чтобы избежать перегрева смеси. Затем смесь перемешивали при 35°C в течение 2 ч. Через 2 часа добавили 80 мл ДИВ при охлаждении на ледяной бане, далее раствор перемешивали ещё 2 ч. Затем добавили ещё 250 мл ДИВ и 6 мл 30% H_2O_2 для удаления избытка $KMnO_4$. Цвет раствора после добавления перекиси изменился на жёлтый. Окисленный продукт отфильтровали и промыли 100 мл $HCl_{конц.}$ (1 : 10) и 300 мл ДИВ для удаления примесей ионов металлов. Полученный золь отмывали через диализную мембрану в течение недели для удаления кислоты. Для получения однослойных частиц ОГ на последней стадии водный золь ОГ обрабатывали с помощью ультразвукового излучения в течение 2-х минут при мощности в 40%. После чего оксид графена центрифугировали при температуре 24°C, 4200 об/мин, в течение 3-х минут для удаления нерасщеплённых многослойных листов. Золь ОГ оставался стабильным в течение по меньшей мере 2-х месяцев.

Сухой золь с однослойными частицами нитрида углерода (g-C_3N_4) был синтезирован по известной литературной методике из меламина [23] и любезно предоставлен группой Приходченко П. В. из лаборатории пероксидных соединений и материалов ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН. Для получения водного золя g-C_3N_4 в сухой порошок (1 г) добавили 50 мл ДИВ с последующей обработкой ультразвуком в течение 150 минут при мощности в 40%. После чего полученный золь нитрида углерода центрифугировали при температуре 24°C, 4200 об/мин в течение 3-х минут. Водный золь

g-C_3N_4 с концентрацией 6 мг/мл оставался стабильным в течение по меньшей мере 2-х месяцев.

Полученные водные золи ОГ и g-C_3N_4 были охарактеризованы с помощью методов СЭМ и АСМ.

Получение эмульсий Пикеринга

Для получения эмульсий Пикеринга в качестве основной водной фазы использовался гидрозоль нитрида углерода, в качестве неводной фазы был использован н-гексан, соотношение фаз 1 : 1. Для получения стабильной эмульсии и оптимизации параметров были исследованы: влияние концентрации золя g-C_3N_4 (от 1 до 6 мг/мл); концентрации ацетата цинка (от 1×10^{-2} М до 5×10^{-2} М). Также исследована устойчивость эмульсий Пикеринга, стабилизированных бинарной дисперсной системой ОГ и g-C_3N_4, при постоянных концентрациях g-C_3N_4 (0.8 мг/мл) и $Zn(OAc)_2$ (5×10^{-2} М) в зависимости от концентрации ОГ от 8×10^{-2} до 0.4 мг/мл с шагом 8×10^{-2} мг/мл в системе. Седиментационную устойчивость эмульсий оценивали по высоте столба эмульсионной фазы в течение часа. Размер капель в эмульсии оценивали с помощью оптической микроскопии с десятикратным увеличением.

Для оценки распределения фаз в бинарных эмульсиях Пикеринга ОГ/g-C_3N_4 с помощью флуоресцентной микроскопии был использован водорастворимый краситель флуоресцеин. В готовую эмульсию вода/н-гексан с соотношением фаз 1 : 1 и объёмом 10 мл добавляли 0.25 мкл водного раствора красителя с концентрацией 10^{-3} М. Для возбуждения красителя был использован лазер с длиной волны 526 нм.

Также была проведена оценка влияния $Zn(OAc)_2$ на распределение частиц g-C_3N_4 в бинарных эмульсиях Пикеринга ОГ/g-C_3N_4. Для этого получали два образца эмульсий Пикеринга ОГ/g-C_3N_4 при постоянной концентрации g-C_3N_4 (0.8 мг/мл) и концентрацией

ОГ 0.4 мг/мл без соли металла и с добавлением ацетата цинка с концентрацией 5×10^{-2} М в готовой эмульсии. Исследование проводили с помощью флуоресцентной микроскопии с использованием лазера с длиной волны возбуждения 408 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение и характеризация двумерных наночастиц оксида графена и нитрида углерода

Метод получения ОГ, использованный в данной работе [38], представляет из себя модифицированный метод Хаммерса, основанный на эксфолиации графитовой пудры с помощью сильных окислителей. Благодаря своей технической простоте, этот метод позволяет контролировать характеристики конечного продукта за счёт варьирования параметров процесса (концентрации окислителей и длительности стадий окисления) и относительно надёжно задавать средний размер частиц гидрозоля в диапазоне от нескольких сотен нанометров до десятков микрон. Несмотря на то, что поверхностная активность ОГ, как правило, увеличивается с уменьшением размеров нанолистов [14], механическая прочность таких частиц, и, следовательно, их способность стабилизировать концентрированные эмульсии, снижается. По этой причине в данной работе использовался водный золь ОГ из относительно крупных частиц со средним латеральным размером листов до 10 мкм, подтверждённым с помощью метода СЭМ (Рис. 1а). По данным АСМ, толщина частиц ОГ в монослое, нанесённом из приготовленного гидрозоля на поверхность твёрдой подложки, составляет 1 нм (Рис. 1б), что соответствует толщине одноатомного оксидированного слоя графена. Степень окисления полученного оксида графена была определена методом РФЭС (Рис. 2). Для оценки соотношения С/О был произведён расчёт отношения пощади под пиком С–С к сумме площадей пиков С–О(ОН)

и C=O, составившего 0.805. Эта величина соответствует окислению более 80% атомов углерода в двумерном каркасе и позволяет достичь как высокой растворимости ОГ в воде, так и обеспечить поверхностную активность для формирования адсорбционных слоёв на межфазных границах. Измеренные характеристики ОГ позволяют использовать его в качестве аналога ПАВ в эмульсиях Пикеринга на основе н-гексана, бензола, циклогексана и хлороформа [14].

Рис. 1. (а) Микрофотография СЭМ частиц ОГ на кремниевой подложке и (б) АСМ-изображение с профилем листов ОГ на поверхности слюды.

Рис. 2. РФЭС-спектр оксида графена.

Длительная обработка ультразвуком до 2.5 часов позволяет получать стабильные высококонцентрированные золи нитрида углерода до 6 мг/мл. По данным СЭМ, средний размер нанолистов g-C_3N_4 в полученном золе, нанесённом на твёрдую подложку, составил около 5 мкм, что согласуется с литературными данными для этого метода синтеза [23] (Рис. 3а).

Для определения толщины листов g-C_3N_4 методом АСМ был измерен профиль поверхности монослоя частиц, нанесённых из полученного гидрозоля на твёрдую подложку (Рис. 3б). Высота профиля составила около 0.5 нм, что соответствует толщине одноатомного слоя частиц g-C_3N_4 [39]. Полученные однослойные частицы g-C_3N_4 хотя и обладают сравнительно меньшей поверхностной активностью, чем ОГ, но также могут формировать адсорбционные слои на межфазных границах и при этом проявляют более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с объёмным C_3N_4 [40].

Двумерная структура ОГ и g-C_3N_4 обеспечивает формирование более однородной морфологии смешанных эмульсионных систем на их основе, за счёт совпадения геометрии частиц, что, в свою очередь, приводит к усилению электростатических и π–π-стекинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами компонентов системы по сравнению с эмульсионными системами, стабилизированными объемными частицами [41].

Рис. 3. (а) Микрофотография СЭМ частиц g-C_3N_4 на кремниевой подложке и (б) АСМ-изображение с профилем листов g-C_3N_4 на поверхности слюды.

Исследование устойчивости золя и эмульсий Пикеринга на основе нитрида углерода

Измерение ζ-потенциала – это классический метод определения устойчивости дисперсных систем, позволяющий оценить величину электростатических взаимодействий между частицами дисперсной фазы. В водном растворе частицы g-C_3N_4 приобретают отрицательный заряд счёт того, что первичные и вторичные аминогруппы также могут вступать в реакцию с гидроксильными ионами в водной среде [42]. Согласно полученным данным, ζ-потенциал водного золя наночастиц g-C_3N_4 с концентрацией 6 мг/мл составляет –33 мВ, что указывает на высокую устойчивость такой дисперсной системы [43]. При введении в золь g-C_3N_4 раствора $Zn(OAc)_2$ до достижения концентрации соли 1×10^{-2} М происходит значительное снижение величины ζ-потенциала до –18 мВ и выпадение осадка. Наблюдаемое уменьшение электрокинетического потенциала обусловлено адсорбцией катионов Zn^{2+} на отрицательно заряженных частицах g-C_3N_4, что приводит к экранированию и частичной компенсации их заряда. Этот процесс способствует потере устойчивости золя, агрегации частиц и выпадению осадка.

При формировании эмульсий Пикеринга состава вода/н-гексан, стабилизированных водным золем g-C_3N_4 в диапазоне концентраций частиц от 1 до 6 мг/мл, наблюдалась прямая зависимость устойчивости эмульсий от концентрации $Zn(OAc)_2$ (Рис. 4). По данным седиментационного анализа, эмульсии, стабилизированные золем g-C_3N_4 с концентрацией от 1 до 4 мг/мл, в отсутствие соли металла и при концентрации $Zn(OAc)_2 < 2\times10^{-2}$ М теряют устойчивость в течение первых 30 минут после приготовления (Рис. 4а–4г, кривые *1–4*). Эмульсии, стабилизированные высококонцентрированными золями g-C_3N_4 (до 6 мг/мл), с тем же содержанием соли металла устойчивы в течение первого часа (Рис. 4а–4г, кривые *5, 6*), но подвергаются полному расслоению в течение последующих 24-х часов. Формирование большего объёма эмульсионной фазы и относительное увеличение устойчивости эмульсий Пикеринга, стабилизированных высококонцентрированными золями g-C_3N_4, в этих условиях можно объяснить взаимным отталкиванием одноименно заряженных частиц g-C_3N_4 в водной среде и частичным вытеснением их избытка на межфазную границу.

Рис. 4. (а, в, д, ж, и) данные исследований седиментационной устойчивости эмульсий и (б, г, е, з, к) их фотографии при концентрации $Zn(OAc)_2$: (а, б) 1×10^{-2}; (в, г) 2×10^{-2}; (д, е) 3×10^{-2}; (ж, з) 4×10^{-2}; (и, к) 5×10^{-2} М. Нумерация кривых соответствует номеру образца при различных концентрациях g-C_3N_4: *1* – 1; *2* – 2; *3*. – 3; *4* – 4; *5* – 5; *6* – 6 мг/мл. Вставка: микрофотографии эмульсий при концентрации g-C_3N_4 6мг/мл.

При увеличении концентрации $Zn(OAc)_2$ до $\geq3\times10^{-2}$ М устойчивость эмульсий начинает возрастать, при этом стабилизационный эффект более выражен для систем с наиболее высокой концентрацией частиц g-C_3N_4 (Рис. 4д–4к). При концентрации ацетата цинка 5×10^{-2} М сформированные эмульсии остаются устойчивыми в течение 24-х часов во

всем исследованном диапазоне концентраций частиц g-C_3N_4 (Рис. 4и, 4к). Этот состав систем отвечает достижению высокой концентрации ацетат-анионов (CH_3COO^-), которые вызывают эффект «высаливания» неорганических частиц за счёт электростатического отталкивания [28]. Одновременно с этим процессом происходит активная адсорбция ионов Zn^{2+} на частицах g-C_3N_4, что способствует компенсации поверхностного заряда, снижению электростатического отталкивания между частицами на межфазной границе. Таким образом, присутствие соли металла опосредованно потенцирует поверхностную активность частиц g-C_3N_4 и облегчает формирование и стабилизацию эмульсий Пикеринга, стабилизированных концентрированными золями g-C_3N_4.

Для подтверждения этого предположения была предпринята попытка измерения ζ-потенциала эмульсий Пикеринга, стабилизированных золем g-C_3N_4 с концентрацией от 1 мг/мл до 6 мг/мл, при введении $Zn(OAc)_2$ с концентрацией 5×10^{-2} М (см. Таблицу 1). Полученные значения ζ-потенциала для всех исследованных устойчивых эмульсий Пикеринга на основе g-C_3N_4 составили близкую величину около 0 ± 0.5 мВ. Эти данные не следует считать адекватными истинному значению ζ-потенциала полученных систем. Высокая концентрация частиц-стабилизаторов g-C_3N_4 на межфазной границе в эмульсиях приводит к множественному рассеянию света и препятствует свободному движению капель в электрическом поле, а их наличие в непрерывной фазе (вода) усложняет интерпретацию полученных данных. Если в непрерывной фазе присутствует значительное количество свободных частиц, не адсорбированных на межфазной границе, то измеряется их ζ-потенциал или усреднённое значение по всем частицам дисперсной фазы. Таким образом, для корректной оценки устойчивости таких систем применимы только методы прямого визуального наблюдения (изменение высоты столба эмульсионной фазы) и различные виды микроскопического анализа.

Таблица 1. Зависимость ζ-потенциала эмульсий, стабилизированных g-C_3N_4, от его концентрации в присутствии 5×10^{-2} М ацетата цинка

концентрация, мг/мл	ζ-потенциал, мВ
1	0.4 ± 0.5
2	0.5 ± 0.5
3	0.4 ± 0.5
4	–0.1 ± 0.5
5	–1.0 ± 0.5
6	–0.4 ± 0.5

Получение устойчивых концентрированных эмульсий Пикеринга ОГ/g-C_3N_4

Бинарные эмульсии Пикеринга, стабилизированные частицами ОГ и g-C_3N_4 (ОГ/g-C_3N_4), получали путём смешивания водных золей g-C_3N_4 и ОГ, с последующим добавлением второй фазы н-гексана. В отсутствие ацетата цинка эмульсия формируется исключительно за счёт частиц ОГ, в то время как частицы g-C_3N_4 остаются в объеме водной фазы в виде золя, что подтверждается данными флуоресцентной микроскопии (Рис. 5а). Наблюдаемый эффект можно объяснить несколькими факторами: во-первых, ОГ обладает большей поверхностной активностью [6]; во-вторых, отрицательный заряд поверхности ОГ, формирующийся на листах благодаря диссоциации карбоксильных групп, создаёт энергетический барьер для миграции отрицательно заряженных частиц g-C_3N_4 к межфазной границе.

Рис. 5. Микрофотографии эмульсий, стабилизированных ОГ/g-C_3N_4 при концентрации ОГ 0.4 мг/мл с концентрацией Zn(OAc) (а) 0 и (б) 5×10^{-2} М.

В двухкомпонентных эмульсиях Пикеринга состава ОГ/g-C_3N_4 в присутствии $Zn(OAc)_2$ с концентрацией 5×10^{-2} М наблюдается тот же эффект, что и в случае однокомпонентной эмульсии Пикеринга на основе g-C_3N_4. Наличие соли способствует вытеснению частиц g-C_3N_4 на межфазную границу (Рис. 5б). Можно предположить, что катионы Zn^{2+}, адсорбированные на отрицательно заряженных частицах g-C_3N_4 в двухкомпонентных эмульсиях, также способны формировать координационные связи с карбоксильными группами ОГ, и металлокластеры, образовавшиеся из растворенной соли, также выступают в роли связующего для обоих компонентов, способствуя стабилизации таких эмульсий.

При введении в систему ацетата цинка с концентрацией 5×10^{-2} М смешанные эмульсии ОГ/g-C_3N_4 по данным седиментационного анализа остаются устойчивыми во всем исследованном диапазоне концентраций ОГ (Рис. 6а). Согласно данным, полученным с помощью флуоресцентной микроскопии с использованием водорастворимого красителя флуоресцеина, бинарные дисперсные системы ОГ/C_3N_4 образуют прямые эмульсии типа "масло в воде" (Рис. 6б).

Рис. 6. (а) данные седиментационного анализа устойчивости смешанных эмульсий ОГ/g-C_3N_4 при различной концентрации ОГ: *1* – 8×10^{-2}, *2* – 1.6×10^{-1}, *3* – 2.4×10^{-1}, *4* – 3.2×10^{-1}, *5* – 4×10^{-1} мг/мл и (б) флуоресцентная микрофотография системы ОГ/g-C_3N_4 при концентрации ОГ 4×10^{-1} мг/мл, с введённым водорастворимым красителем – флуоресцеином при облучении лазером с длиной волны возбуждения λ_{ex} = 526 нм.

Увеличение концентрации ОГ с 8×10^{-2} до 1.6×10^{-1} мг/мл в системе ОГ/g-C_3N_4 приводит к увеличению объёма эмульсионной фазы (Рис. 7а, 7в), однако при дальнейшем

увеличении концентрации ОГ ≥ 2.4×10^{-1} мг/мл, объем эмульсии резко снижается (Рис. 7д, 7ж, 7и). Этот эффект, по-видимому, связан с перераспределением частиц при их взаимодействии с Zn^{2+}, который способствует формированию более плотной оболочки на межфазной границе капель эмульсии (Рис. 7б, 7г, 7е, 7з). Увеличение концентрации ОГ до 4×10^{-1} мг/мл при данном содержании $Zn(OAc)_2$ не приводит к фазовому разделению, а, напротив, сопровождается дальнейшим уменьшением размера капель эмульсии (Рис. 7к), что также указывает на изменение строения их оболочки и увеличение устойчивости полученных концентрированных эмульсий Пикеринга ОГ/g-C_3N_4.

Рис. 7. (а, в, д, ж, и) фотографии и (б, г, е, з, к) оптические микрофотографии смешанных эмульсий ОГ/g-C_3N_4 при варьировании концентрации ОГ: (а, б) 8×10^{-2} ,(в, г) 1.6×10^{-1}, (д, е) 2.4×10^{-1}, (ж, з) 3.2×10^{-1}, (и, к) 0.4×10^{-2} М. Вставка: флуоресцентные микрофотографии смешанных эмульсий ОГ/g-C_3N_4 при облучении лазером с длиной волны возбуждения λ_{ex} = 408 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые были получены эмульсии Пикеринга, стабилизированные высококонцентрированными золями, состоящими из индивидуальных частиц g-C_3N_4, а также бинарные эмульсии ОГ/g-C_3N_4, стабилизированные его смесями с оксидом графена в присутствии ацетата цинка. Было показано, что ключевую роль в стабилизации таких эмульсий играет соль металла, которая способствует вытеснению двумерных частиц нитрида углерода на межфазную границу за счет эффекта «высаливания» заряженных частиц нитрида углерода анионами соли из водной фазы. Важно отметить, что этот

эффект пропорционален концентрации соли и оказывается тем более выражен, чем выше и концентрация частиц g-C_3N_4 в объеме дисперсной фазы.

Аналогичный эффект наблюдается и при формировании бинарных эмульсий Пикеринга ОГ/g-C_3N_4, содержащих оба типа неорганических частиц. В таких системах при относительно высоком содержании частиц нитрида углерода долю частиц оксида графена удается довести до 50% массовых процентов с сохранением устойчивости эмульсии. Относительно высокая стабильность бинарных эмульсий связана с тем, что в них ацетат цинка играет роль связующего металлокластера, формируя координационные связи между гидрофильными группами ОГ и частицами g-C_3N_4, и, тем самым, придавая стабилизирующим адсорбционным слоям частиц более высокую механическую прочность.

Предложенная в работе стратегия стабилизации эмульсий Пикеринга это доступный, технически простой и эффективный способ создания концентрированных систем такого типа на основе двумерных частиц, в том числе, фотоактивных полупроводников. Такие системы могут стать перспективными фотокаталитическими реакционными платформами для разложения устойчивых маслорастворимых органических соединений и сложных многокомпонентных смесей токсикантов без необходимости их предварительного разделения. Бинарные эмульсии могут быть дополнительно модифицированы с помощью фотоактивных хромофоров, растворенных в любой или в обеих фазах, для сборки новых функциональных материалов с управляемыми фотокаталитическими свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы выполнена в рамках государственного задания 125012000470-0.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pickering S. U.* CXCVI. – Emulsions // J. Chem. Soc. Trans. 1907. V. 91. P. 2001–2021.

https://doi.org/10.1039/CT9079102001

2. *Chevalier Y., Bolzinger M.-A.* Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2013. V. 439. P. 23–34.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.02.054

3. *Maji N.C., Kaisare N.S., Basavaraj M.G.* Titania stabilized Pickering emulsion for photocatalytic degradation of o-xylene // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2025. V. 705. P. 135534.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135534

4. *Wu W. et al.* Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles // Particuology. 2010. V. 8. № 5. P. 453–457.

https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.05.006

5. *Gricius Z., Øye G.* Recent advances in the design and use of Pickering emulsions for wastewater treatment applications // Soft Matter. 2023. V. 19. № 5. P. 818–840.

https://doi.org/10.1039/D2SM01437H

6. *Zhang F. et al.* Pickering emulsions stabilized by metal–organic frameworks, graphitic carbon nitride and graphene oxide // Soft Matter. 2021. V. 18. № 1. P. 10–18.

https://doi.org/10.1039/D1SM01540K

7. *Ni L. et al.* Pickering emulsion catalysis: interfacial chemistry, catalyst design, challenges, and perspectives // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. V. 61. № 30. P. e202115885.

https://doi.org/10.1002/anie.202115885

8. *Zhang X. et al.* One-step dye wastewater treatment by combined adsorption, extraction, and photocatalysis using g-C_3N_4 pickering emulsion // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 644. P. 128814.
https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128814

9. *Dreyer D.R. et al.* The chemistry of graphene oxide // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 1. P. 228–240.
https://doi.org/10.1039/B917103G

10. *Gómez-Navarro C. et al.* Atomic structure of reduced graphene oxide // Nano Lett. 2010. V. 10. № 4. P. 1144–1148.
https://doi.org/10.1021/nl9031617

11. *Terrones H. et al.* The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons // Rep. Prog. Phys. 2012. V. 75. № 6. P. 062501.
https://doi.org/10.1088/0034-4885/75/6/062501

12. *Motevalli B., Fox B.L., Barnard A.S.* Charge-dependent Fermi level of graphene oxide nanoflakes from machine learning // Comput. Mater. Sci. 2022. V. 211. P. 111526.
https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111526

13. *Guo X., Lu G., Chen J.* Graphene-based materials for photoanodes in dye-sensitized solar cells // Front. Energy Res. 2015. V. 3. P. 50.
https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00050

14. *He Y. et al.* Factors that affect pickering emulsions stabilized by graphene oxide // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 11. P. 4843–4855.
https://doi.org/10.1021/am400582n

15. *Chen X. et al.* Phase behavior of Pickering emulsions stabilized by graphene oxide sheets and resins // Energy Fuels. 2017. V. 31. № 12. P. 13439–13447.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02672

16. *Zhu J. et al.* Amine functionalized graphene oxide stabilized Pickering emulsion for highly efficient knoevenagel condensation in aqueous medium // Catal. Lett. 2020. V. 150. № 7. P. 1909–1922.

https://doi.org/10.1007/s10562-020-03103-4

17. *Wang X. et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light // Nat. Mater. 2009. V. 8. № 1. P. 76–80.

https://doi.org/10.1038/nmat2317

18. *Yang Y. et al.* An unusual red carbon nitride to boost the photoelectrochemical performance of wide bandgap photoanodes // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 47. P. 1805698.

https://doi.org/10.1002/adfm.201805698

19. *Qu L.H. et al.* Mechanical and electronic properties of graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) under biaxial strain // Vacuum. 2020. V. 176. P. 109358.

https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109358

20. *Zhang X.S. et al.* Significant enhancement of photoreactivity of graphitic carbon nitride catalysts under acidic conditions and the underlying H^+-mediated mechanism // Chemosphere. 2015. V. 141. P. 127–133.

https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.051

21. *Li X. et al.* Salt-enhanced photocatalytic hydrogen production from water with carbon nitride nanorod photocatalysts: cation and pH dependence // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. № 32. P. 18987–18995.

https://doi.org/10.1039/C9TA04942H

22. *Darkwah W.K., Ao Y.* Mini review on the structure and properties (photocatalysis), and preparation techniques of graphitic carbon nitride nano-based particle, and its applications // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. № 1. P. 388.

https://doi.org/10.1186/s11671-018-2702-3

23. *Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G.* Photodegradation performance of g-C_3N_4 fabricated by directly heating melamine // Langmuir. 2009. V. 25. № 17. P. 10397–10401.

https://doi.org/10.1021/la900923z

24. *Bhanderi D., Lakhani P., Modi C.K.* Graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) as an emerging photocatalyst for sustainable environmental applications: A comprehensive review // RSC Sustain. 2024. V. 2. № 2. P. 265–287.

https://doi.org/10.1039/D3SU00382E

25. *Wu Y. et al.* TiO_2/g-C_3N_4 nanosheets hybrid photocatalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation // Res. Chem. Intermed. 2016. V. 42. № 4. P. 3609–3624.

https://doi.org/10.1007/s11164-015-2234-8

26. *Lin Q. et al.* Efficient synthesis of monolayer carbon nitride 2D nanosheet with tunable concentration and enhanced visible-light photocatalytic activities // Appl. Catal. B Environ. 2015. V. 163. P. 135–142.

https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.053

27. *Han C. et al.* Direct observation of carbon nitride-stabilized Pickering emulsions // Langmuir. 2018. V. 34. № 34. P. 10135–10143.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02347

28. *Imani I.M. et al.* Study of O/W emulsion stability in presence of SDS and graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) nanosheets // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2020. V. 586. P. 124191.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124191

29. *Liu S. et al.* Study of the efficiency of g-C_3N_4-loaded P25 for photocatalytic degradation of malachite green in aqueous and Pickering emulsion systems // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2022. V. 33. № 8. P. 5846–5858.
https://doi.org/10.1007/s10854-022-07767-z

30. *Sokolov M. et al.* Ion-Mediated Self-Assembly of Graphene Oxide and Functionalized Perylene Diimides into Hybrid Materials with Photocatalytic Properties // J. Compos. Sci. 2023. V. 7. № 1. P.14.
https://doi.org/10.3390/jcs7010014

31. *Nugmanova A.G. et al.* Interfacial self-assembly of porphyrin-based SURMOF/graphene oxide hybrids with tunable pore size: An approach toward size-selective ambivalent heterogeneous photocatalysts // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 579. P. 152080.
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152080

32. *Kim J. et al.* Graphene oxide sheets at interfaces // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 23. P. 8180–8186.
https://doi.org/10.1021/ja102777p

33. *Lai L., Zhang T., Zheng C.* Study of foam drainage agent based on g-C_3N_4 nanosheets reinforced stabilization // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2023. V. 657. P. 130607.
https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130607

34. *Whitby C.P., Fornasiero D., Ralston J.* Effect of adding anionic surfactant on the stability of Pickering emulsions // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 329. № 1. P. 173–181.
https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.056

35. *Mao Q. et al.* Chitosan-hydrophobic alginate nanocomposites stabilized pH-triggered Pickering emulsion for drug controlled-release // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 162. P. 1888–1896.
https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.092

36. *Kundu P. et al.* Stability of oil-in-water macro-emulsion with anionic surfactant: Effect of electrolytes and temperature // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 102. P. 176–185.
https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.07.050

37. *Li Z.Q. et al.* Fabrication of nanosheets of a fluorescent metal–organic framework [Zn (BDC)(H_2O)]$_n$ (BDC= 1,4-benzenedicarboxylate): Ultrasonic synthesis and sensing of ethylamine // Inorg. Chem. Commun. 2008. V. 11. № 11. P. 1375–1377.
https://doi.org/10.1016/j.inoche.2008.09.010

38. *Medvedev A.G. et al.* Graphene oxide supported tin dioxide: synthetic approaches and electrochemical characterization as anodes for lithium- and sodium-ion batteries // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 7. P. 1131–1141.
https://doi.org/10.1007/s11172-018-2194-4

39. *Piao H. et al.* Monolayer graphitic carbon nitride as metal-free catalyst with enhanced performance in photo- and electro-catalysis // Nano-Micro Lett. 2022. V. 14. № 1. P. 55.
https://doi.org/10.1007/s40820-022-00794-9

40. *Hong J. et al.* Porous carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic activities // Nanoscale. 2014. V. 6. № 24. P. 14984–14990.
https://doi.org/10.1039/C4NR05341A

41. *Wu J., Ma G.H.* Recent studies of Pickering emulsions: particles make the difference // Small. 2016. V. 12. № 34. P. 4633–4648.
https://doi.org/10.1002/smll.201600877

42. *Zhu B. et al.* Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C_3N_4 // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 344. P. 188–195.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.086

43. *Xu J. et al.* The Performance of Nanoparticulate Graphitic Carbon Nitride as an Amphiphile // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 17. P. 6026–6029.

https://doi.org/10.1021/jacs.6b11346

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. (а) Микрофотография СЭМ частиц ОГ на кремниевой подложке и (б) АСМ-изображение с профилем листов ОГ на поверхности слюды.

Рис. 2. РФЭС-спектр оксида графена.

Рис. 3. (а) Микрофотография СЭМ частиц g-C_3N_4 на кремниевой подложке и (б) АСМ-изображение с профилем листов g-C_3N_4 на поверхности слюды.

Рис. 4. (а, в, д, ж, и) данные исследований седиментационной устойчивости эмульсий и (б, г, е, з, к) их фотографии при концентрации $Zn(OAc)_2$: (а, б) 1×10^{-2}; (в, г) 2×10^{-2}; (д, е) 3×10^{-2}; (ж, з) 4×10^{-2}; (и, к) 5×10^{-2} М. Нумерация кривых соответствует номеру образца при различных концентрациях g-C_3N_4: *1* – 1; *2* – 2; *3*. – 3; *4* – 4; *5* – 5; *6* – 6 мг/мл. Вставка: микрофотографии эмульсий при концентрации g-C_3N_4 6мг/мл.

Рис. 5. Микрофотографии эмульсий, стабилизированных ОГ/g-C_3N_4 при концентрации ОГ 0.4 мг/мл с концентрацией Zn(OAc) (а) 0 и (б) 5×10^{-2} М.

Рис. 6. (а) данные седиментационного анализа устойчивости смешанных эмульсий ОГ/g-C_3N_4 при различной концентрации ОГ: *1* – 8×10^{-2}, *2* – 1.6×10^{-1}, *3* – 2.4×10^{-1}, *4* – 3.2×10^{-1}, *5* – 4×10^{-1} мг/мл и (б) флуоресцентная микрофотография системы ОГ/g-C_3N_4 при концентрации ОГ 4×10^{-1} мг/мл, с введённым водорастворимым красителем – флуоресцеином при облучении лазером с длиной волны возбуждения λ_{ex} = 526 нм.

Рис. 7. (а, в, д, ж, и) фотографии и (б, г, е, з, к) оптические микрофотографии смешанных эмульсий ОГ/g-C_3N_4 при варьировании концентрации ОГ: (а, б) 8×10^{-2} ,(в, г) 1.6×10^{-1}, (д, е) 2.4×10^{-1}, (ж, з) 3.2×10^{-1}, (и, к) 0.4×10^{-2} М. Вставка: флуоресцентные микрофотографии смешанных эмульсий ОГ/g-C_3N_4 при облучении лазером с длиной волны возбуждения λ_{ex} = 408 нм.

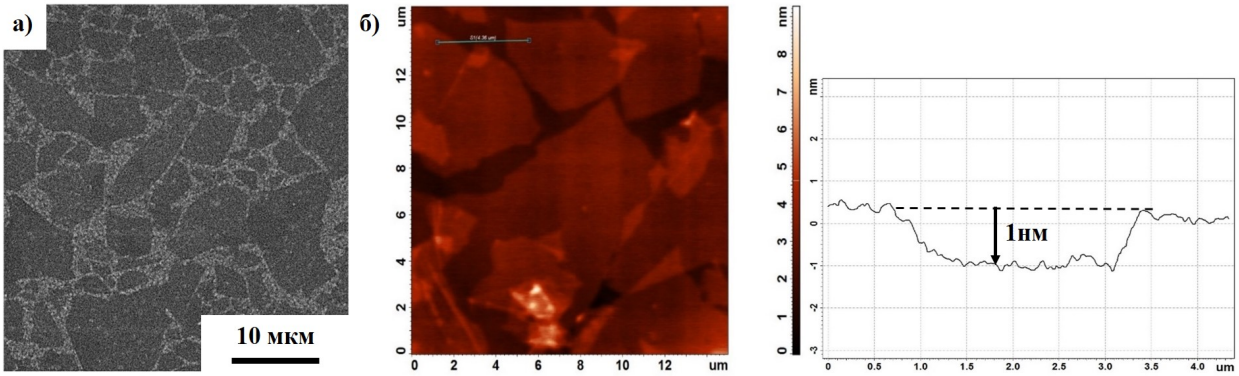

Рисунок 1. Калинина

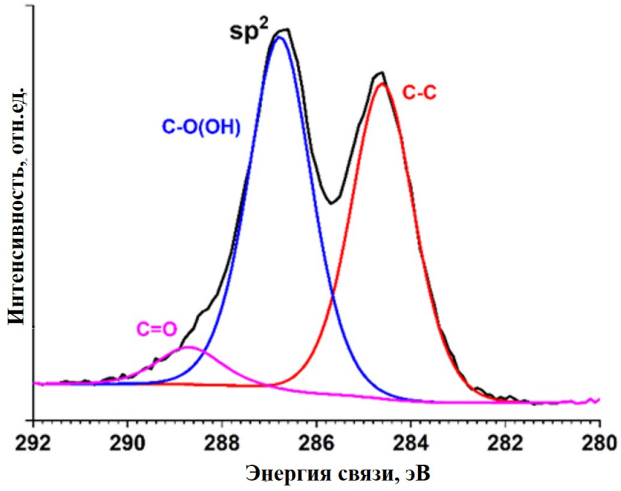

Рисунок 2. Калинина

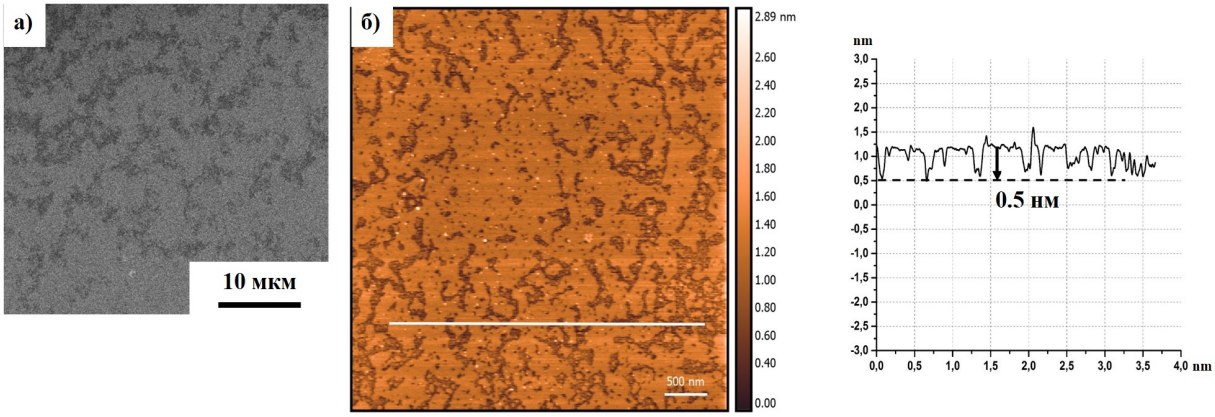

Рисунок 3. Калинина

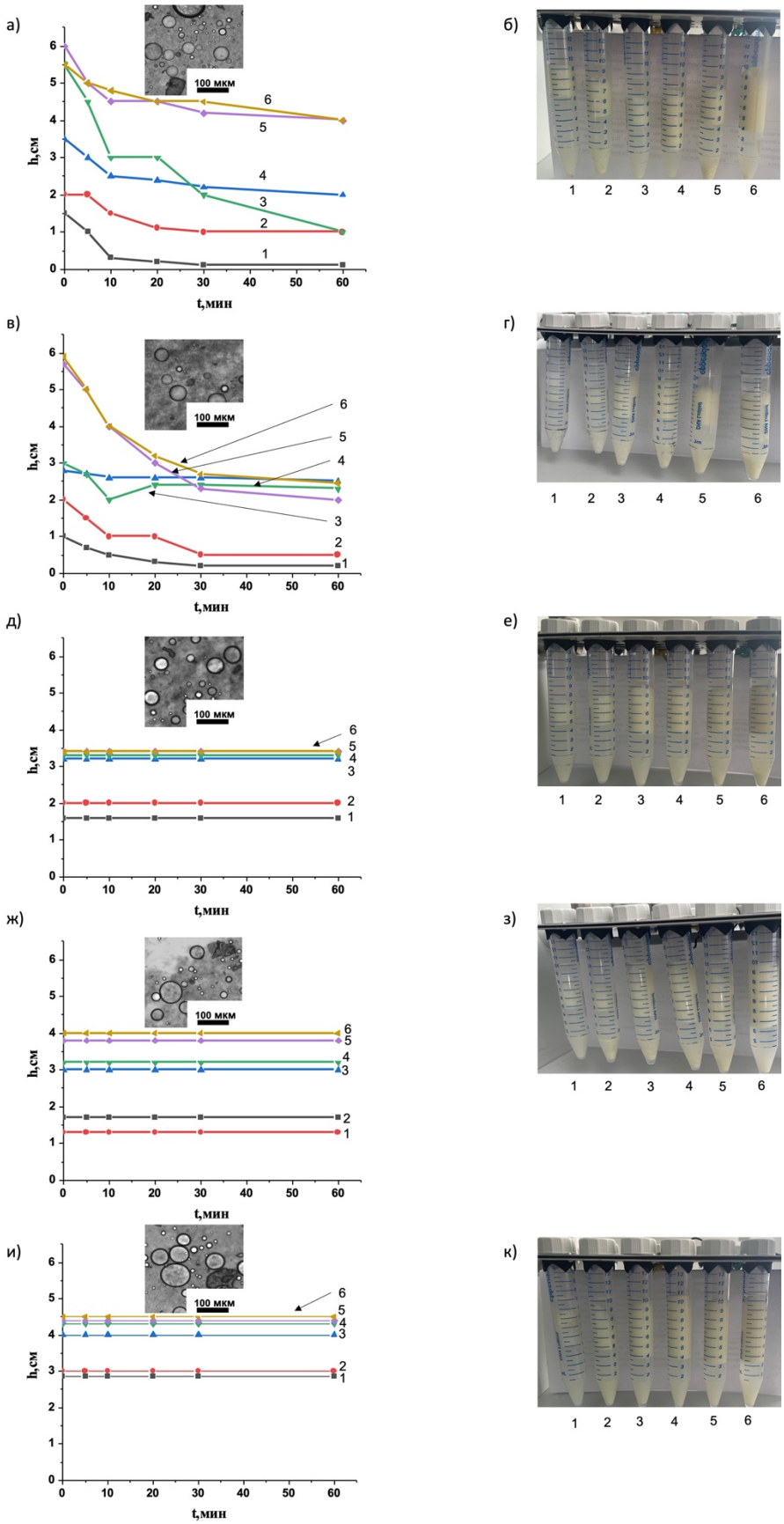

Рисунок 4. Калинина

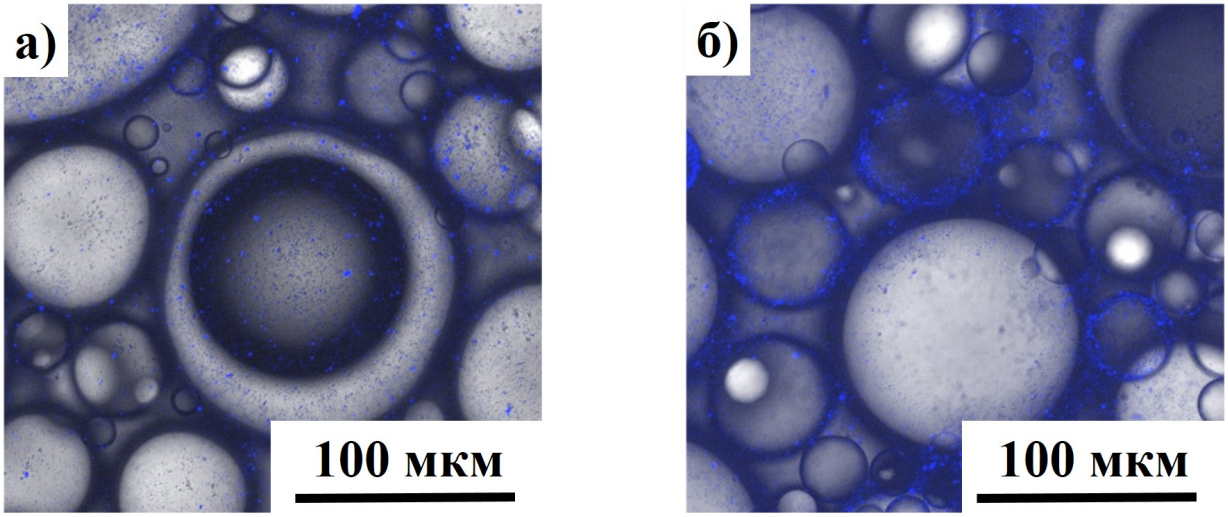

Рисунок 5. Калинина

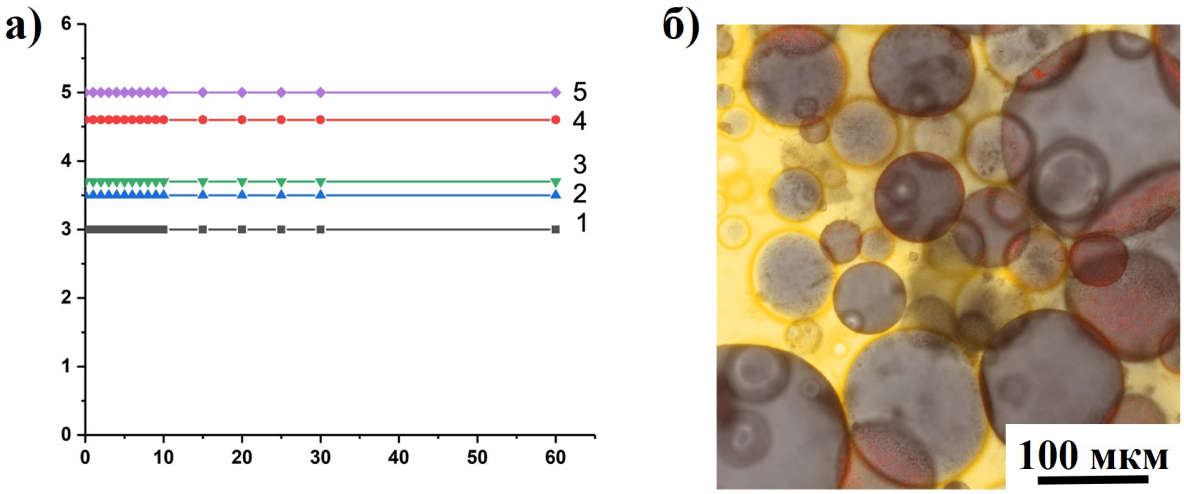

Рисунок 6. Калинина

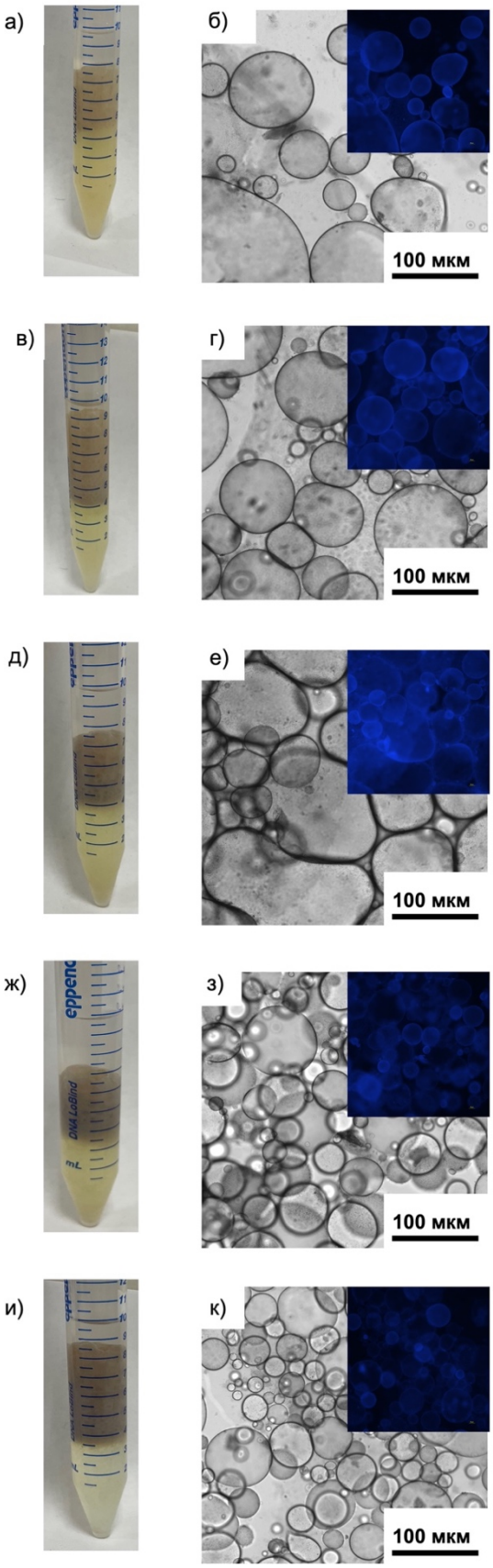

Рисунок 7. Калинина