

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

© 2025 г. А. И. Горшкова^{1, 2}, А. Г. Нугманова², А. И. Звягина²,
Е. К. Уродкова², А. А. Михайлов³, П. В. Приходченко³, М. А. Калинина^{2, *}

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Ленинские Горы, 1, стр. 73,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, 119991 Россия

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

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

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

Аннотация. В работе предложен новый метод получения устойчивых высококонцентрированных эмульсий Пикеринга, стабилизированных двумерными частицами нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) и его смесей с оксидом графена (ОГ), в системе вода/н-гексан, за счет электростатических взаимодействий с ацетатом цинка $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. С помощью оптической микроскопии и оценки скорости седиментации установлены оптимальные параметры получения эмульсий с концентрацией $g\text{-C}_3\text{N}_4$ до 6 мг/мл. Формирование эмульсий типа «масло в воде» (o/w) при стабилизации как частицами $g\text{-C}_3\text{N}_4$, так и бинарными дисперсиями ОГ/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$, было подтверждено с помощью флуоресцентной микроскопии с использованием водорастворимого красителя флуоресцеина. Анализ ζ -потенциала золя $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и эмульсий, стабилизованных $g\text{-C}_3\text{N}_4$, позволил предложить основной механизм стабилизации высококонцентрированных эмульсий Пикеринга. Установлено, что ацетат-ионы (CH_3COO^-) способствуют миграции отрицательно заряженных частиц $g\text{-C}_3\text{N}_4$ из водной фазы на межфазную границу, в то время как катионы цинка (Zn^{2+}) адсорбируются на поверхности $g\text{-C}_3\text{N}_4$, предотвращая взаимное отталкивание частиц в оболочке капель эмульсии. При формировании эмульсий Пикеринга на основе бинарных дисперсных систем ОГ/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ металлокластеры способствуют стабилизации эмульсий за счет образования координационных связей между карбоксильными группами ОГ и частицами $g\text{-C}_3\text{N}_4$. 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

Финансирование работы. Работы выполнены 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.

Поступила в редакцию 12.08.2025

После доработки. 03.09.2025

Принята к публикации 03.09.2025

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

A. I. Gorshkova^{1, 2}, A. G. Nugmanova², A. I. Zvyagina², E. K. Urodkova²,
P. V. Prihodchenko³, A. A. Mikhailov³, M. A. Kalinina^{2, *}

¹*Faculty of Fundamental Physico-Chemical Engineering, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia*

³*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia
e-mail: kalinina@phyche.ac.ru

Abstract. This study introduces a novel method for producing stable, highly concentrated Pickering emulsions in a water/n-hexane system, stabilized by 2D carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) particles and their hybrid dispersions with graphene oxide (GO). The approach leverages electrostatic interactions induced by zinc acetate ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$). Sedimentation stability analysis and optical microscopy identified optimal conditions for emulsions with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ concentrations up to 6 mg/mL. Fluorescence microscopy with fluorescein confirmed oil-in-water (o/w) emulsion formation, stabilized by either $\text{g-C}_3\text{N}_4$ alone or GO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ binary dispersions. Zeta potential measurements of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sols and emulsions revealed the stabilization mechanism: acetate ions (CH_3COO^-) drive negatively charged $\text{g-C}_3\text{N}_4$ particles from the aqueous phase to the interface, while zinc cations (Zn^{2+}) adsorb onto $\text{g-C}_3\text{N}_4$ surfaces, suppressing particle repulsion within droplet shells. For GO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrids, Zn^{2+} further stabilizes emulsions via coordination bonds between GO carboxyl groups and $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 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

Funding. The work was carried out within the framework of a state assignment no. 125012000470-0.

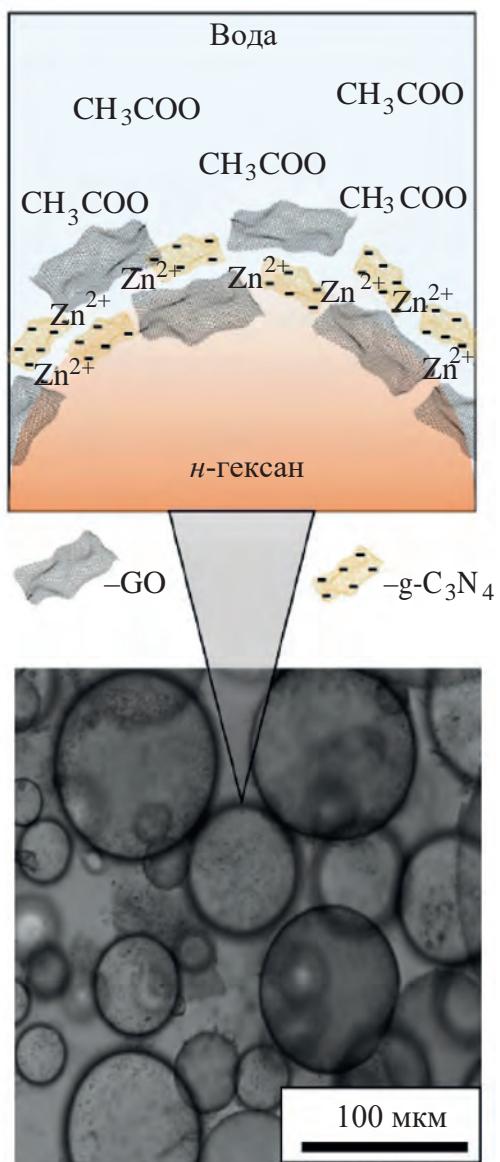
Ethics declarations. There are no human or animal studies in this work.

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

Received August 12, 2025

Revised September 03, 2025

Accepted September 03, 2025



ВВЕДЕНИЕ

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

Преимущества эмульсий Пикеринга по сравнению с эмульсиями, стабилизованными 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 счет 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, стабилизованным 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 распространенных производных двумерного материала – графена. Структура ОГ представляет собой планарную поверхность, состоящую из атомов углерода, образующих гексагональную решетку, 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 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) – это двумерный графеноподобный материал, имеющий слоистую структуру с три-с-триазиновыми ($C_3\text{N}_4$ или $C_6\text{N}_7$) блоками, связанными через атомы азота. Этот материал обладает термической стабильностью до $\approx 600^\circ\text{C}$ [17], сравнительно небольшой шириной запрещенной зоны (≈ 2.7 эВ) [18], высокой, близкой к полимерной, механической гибкостью [19]. Кроме того, заряд частиц $g\text{-C}_3\text{N}_4$ способен обратимо меняться при изменении pH среды от положительного ($\text{pH} < 3$) до отрицательного ($\text{pH} > 5$) [20, 21]. Благодаря использованию доступных прекурсоров, таких как меламин, мочевина, цианамид и тиомочевина, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 гидрофильтным свойствам $g\text{-C}_3\text{N}_4$, подтвержденным измерениями краевого угла смачивания [27].

Введение $g\text{-C}_3\text{N}_4$ также повышает стабильность эмульсий, содержащих анионное ПАВ (SDS), в системе вода/гептан [28]. Электростатическое отталкивание между SDS и нанолистами $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, можно использовать в качестве контейнеров для проведения фотокатализа, в частности, для разложения красителей. В работе [8] была получена эмульсия Пикеринга парафин/вода, стабилизированная $g\text{-C}_3\text{N}_4$, в которой удалось эффективно разрушить родамин при облучении видимым светом. Эмульсия, стабилизированная нанокомпозитными частицами на основе TiO_2 с добавлением $g\text{-C}_3\text{N}_4$, проявила фотокаталитическую активность в видимой области спектра при разложении малахитового зеленого [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]. Несмотря на известно авторам данной работы, о получении стабильных высококонцентрированных (≥ 2 мг/мл) эмульсий Пикеринга на основе $g\text{-C}_3\text{N}$ 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 $g\text{-C}_3\text{N}$, с различной шириной запрещенной 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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ за счет 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 счет варьирования степени окисления [32] или дополнительной модификации различными

функциональными группами [16], структура $g\text{-C}_3\text{N}$ 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, стабилизованных концентрированными гидрозолями двумерных частиц нитрида углерода и его смесей с ОГ за счет введения в систему соли двухвалентного металла – ацетата цинка. Стабилизация эмульсий достигается за счет электростатического отталкивания между анионами соли и частицами нитрида углерода и их вытеснения на межфазную границу – эффекта, обратного наблюдавшемуся в системах $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и SDS [28], но использующего тот же принцип «высаливания» ПАВ, в данном случае неорганических частиц, на межфазную границу из объема водной фазы. Ацетат цинка $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 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 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ на строение и устойчивость высококонцентрированных однокомпонентных эмульсий Пикеринга, стабилизованных наночастицами $g\text{-C}_3\text{N}_4$, а также двухкомпонентных эмульсий, стабилизованных наночастицами $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и ОГ, был проведен сравнительный анализ сформированных эмульсий при варьировании таких параметров, как концентрация соли, концентрация золя $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и соотношение $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ОГ}$. Тип формируемым 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 *n*-гексан (эталонный, Компонент-Реактив) перегоняли над CaH_2 . Остальные реагенты и растворители – перекись водорода (H_2O_2 , База №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 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Sigma-Aldrich, ≥ 99%), Оксид фосфора (V) (P_2O_5 , Sigma-Aldrich, ≥ 99%), дигидрат ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 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 НТ-50DX. Для получения однослойных частиц ОГ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ использовали ультразвуковой гомогенизатор VCX-750-220 с титановым зондом диаметром 13 мм. Центрифugирование золей ОГ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 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 $\lambda_{\text{ex}} = 408$ нм и $\lambda_{\text{ex}} = 526$ 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 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.67 г) и P_2O_5 (1.67 г) в 8 мл

концентрированной H_2SO_4 . Смесь перемешивали при $80^\circ C$ 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 – $70^\circ C$ в течение 8 ч.

На второй стадии предварительно окисленный графит повторно диспергировали в 40 мл, охлажденной концентрированной H_2SO_4 . К полученной супензии, выдержанной в ледяной бане, постепенно добавили 5 г $KMnO_4$ при постоянном перемешивании, чтобы избежать перегрева смеси. Затем смесь перемешивали при $35^\circ C$ в течение 2 ч. Через 2 ч добавили 80 мл ДИВ при охлаждении на ледяной бане, далее раствор перемешивали еще 2 ч. Затем добавили еще 250 мл ДИВ и 6 мл 30% H_2O_2 для удаления избытка $KMnO_4$. Цвет раствора после добавления перекиси изменился на желтый. Окисленный продукт отфильтровали и промыли 100 мл $HCl_{\text{конц}}$ (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 мин при мощности в 40%. После чего оксид графена центрифугировали при температуре $24^\circ C$, 4200 об/мин, в течение 3 мин для удаления нерасщепленных многослойных листов. Золь ОГ оставался стабильным в течение по меньшей мере 2 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 мин при мощности в 40%. После чего полученный золь нитрида углерода центрифугировали при температуре $24^\circ C$, 4200 об/мин, в течение 3 мин. Водный золь $g-C_3N_4$ с концентрацией 6 мг/мл оставался стабильным в течение по меньшей мере 2 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 *n*-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, стабилизованных 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/*n*-гексан с соотношением фаз 1 : 1 и объемом 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 характеристизация 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 счет варьирования параметров процесса (концентрации окислителей и длительности стадий окисления) и относительно надежно 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 снижаются. По этой причине в данной работе использовался водный золь ОГ из относительно крупных частиц со средним латеральным размером листов до 10 мкм, подтвержденным с помощью метода СЭМ (Рис. 1а). По данным АСМ, толщина частиц ОГ в монослое, нанесенном из приготовленного гидрозоля на поверхность твердой 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 произведен расчет отношения площади под пиком С–С к сумме площадей пиков С–O(OH) и С=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 слоев на межфазных границах. Измеренные характеристики ОГ позволяют использовать его в качестве аналога ПАВ в эмульсиях Пикеринга на основе *n*-гексана, бензола, циклогексана и хлороформа [14].

Длительная обработка ультразвуком до 2.5 ч позволяет получать стабильные высококонцентрированные золи нитрида углерода до 6 мг/мл. По данным СЭМ, средний размер нанолистов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в полученном золе, нанесенном на твердую подложку, составил около 5 мкм, что согласуется с литературными данными для этого метода синтеза [23] (Рис. 3а).

Для определения толщины листов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ методом АСМ был измерен профиль поверхности монослоя частиц, нанесенных из полученного гидрозоля на твердую подложку (Рис. 3б). Высота профиля составила около 0.5 нм, что соответствует толщине одноатомного слоя частиц $g\text{-C}_3\text{N}_4$ [39]. Полученные однослойные частицы $g\text{-C}_3\text{N}_4$ хотя и обладают сравнительно меньшей поверхностной активностью, чем ОГ, но также могут формировать адсорбционные слои на межфазных границах и при этом проявляют более высокую фотокатализическую активность по сравнению с объемным C_3N_4 [40].

Двумерная структура ОГ и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ обеспечивает формирование более однородной морфологии смешанных эмульсионных систем на их основе, за счет совпадения геометрии частиц, что, в свою очередь, приводит к усилению электростатических и π – π -стекинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами

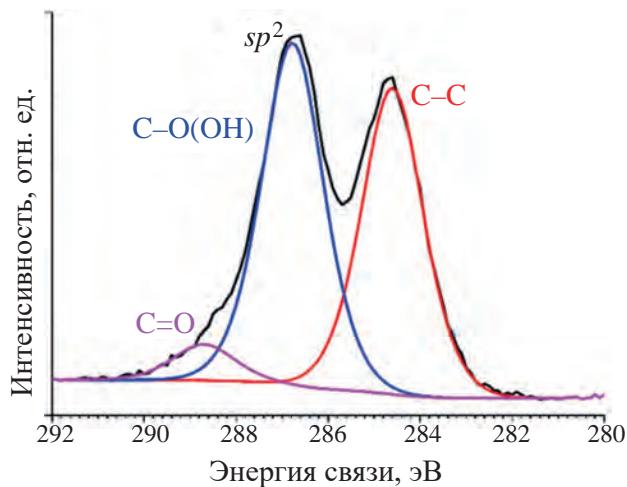


Рис. 2. РПЭС-спектр оксида графена.
Fig. 2. XPS spectrum of graphene oxide.

компонентов системы по сравнению с эмульсионными системами, стабилизованными объемными частицами [41].

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 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ приобретают отрицательный заряд за счет того, что первичные и вторичные аминогруппы также могут вступать в реакцию с гидроксильными ионами в водной среде [42]. Согласно полученным данным, ζ -потенциал

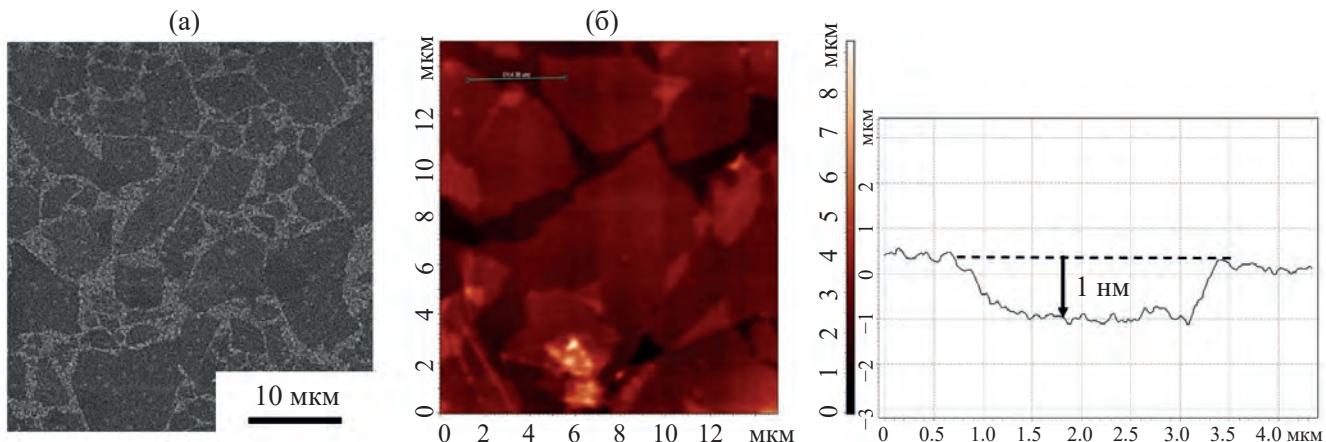


Рис. 1. (а) Микрофотография СЭМ частиц ОГ на кремниевой подложке и (б) АСМ-изображение с профилем листов ОГ на поверхности слюды.

Fig. 1. (a) SEM micrograph of GO particles on silicon substrate and (b) AFM image and profile of GO sheets on mica surface.

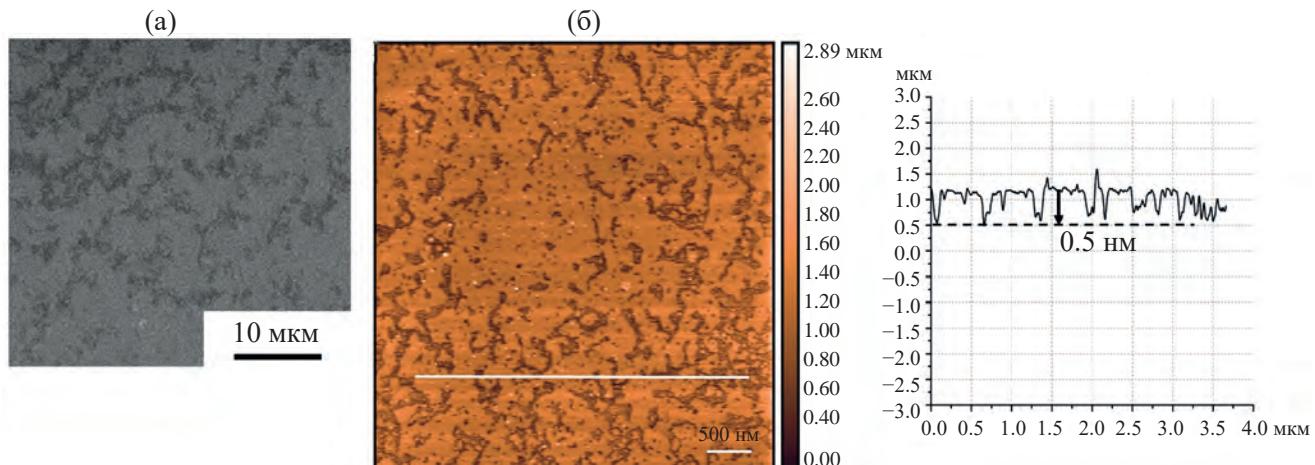


Рис. 3. (а) Микрофотография СЭМ частиц $\text{g-C}_3\text{N}_4$ на кремниевой подложке и (б) АСМ-изображение с профилем листов $\text{g-C}_3\text{N}_4$ на поверхности слюды.

Fig. 3. (a) SEM micrograph of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ particles on a silicon substrate and (b) AFM image with the profile of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sheets on the mica surface.

водного золя наночастиц $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с концентрацией 6 мг/мл составляет -33 мВ, что указывает на высокую устойчивость такой дисперсной системы [43]. При введении в золь $\text{g-C}_3\text{N}_4$ раствора $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ до достижения концентрации соли 1×10^{-2} М происходит значительное снижение величины ζ -потенциала до -18 мВ и выпадение осадка. Наблюдаемое уменьшение электрохимического потенциала обусловлено адсорбцией катионов Zn^{2+} на отрицательно заряженных частицах $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 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/*n*-гексан, стабилизированных водным золем $\text{g-C}_3\text{N}_4$ в диапазоне концентраций частиц от 1 до 6 мг/мл, наблюдалась прямая зависимость устойчивости эмульсий от концентрации $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (Рис. 4). По данным седиментационного анализа, эмульсии, стабилизированные золем $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с концентрацией от 1 до 4 мг/мл, в отсутствие соли металла и при концентрации $\text{Zn}(\text{OAc})_2 < 2 \times 10^{-2}$ М теряют устойчивость в течение первых 30 минут после приготовления (Рис. 4а–4г, кривые 1–4). Эмульсии, стабилизированные высококонцентрированными золями $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (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 ч. Формирование большего объема эмульсионной фазы и относительное увеличение устойчивости эмульсий Пикеринга, стабилизированных высококонцентрированными золями $\text{g-C}_3\text{N}_4$, в этих условиях можно объяснить взаимным отталкиванием одноименно заряженных частиц $\text{g-C}_3\text{N}_4$ в водной среде и частичным вытеснением их избытка на межфазную границу.

При увеличении концентрации $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ до $\geq 3 \times 10^{-2}$ М устойчивость эмульсий начинает возрастать, при

этом стабилизационный эффект более выражен для систем с наиболее высокой концентрацией частиц $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Рис. 4д–4к). При концентрации ацетата цинка 5×10^{-2} М сформированные эмульсии остаются устойчивыми в течение 24 ч во всем исследованном диапазоне концентраций частиц $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Рис. 4и, 4к). Этот состав систем отвечает достижению высокой концентрации ацетат-анионов (CH_3COO^-), которые вызывают эффект «высаливания» неорганических частиц за счет электростатического отталкивания [28]. Одновременно с этим процессом происходит активная адсорбция ионов Zn^{2+} на частицах $\text{g-C}_3\text{N}_4$, что способствует компенсации поверхностного заряда, снижению электростатического отталкивания между частицами на межфазной границе. Таким образом, присутствие соли металла опосредованно потенцирует поверхностную активность частиц $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и облегчает формирование и стабилизацию эмульсий Пикеринга, стабилизованных концентрированными золями $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Для подтверждения этого предположения была предпринята попытка измерения ζ -потенциала эмульсий Пикеринга, стабилизированных золем $\text{g-C}_3\text{N}_4$ с концентрацией от 1 мг/мл до 6 мг/мл, при введении $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ с концентрацией 5×10^{-2} М (Табл. 1). Полученные значения ζ -потенциала для всех исследованных устойчивых эмульсий Пикеринга на основе $\text{g-C}_3\text{N}_4$ составили близкую величину около 0 ± 0.5 мВ. Эти данные не следует считать адекватными истинному значению ζ -потенциала полученных систем. Высокая концентрация частиц-стабилизаторов $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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

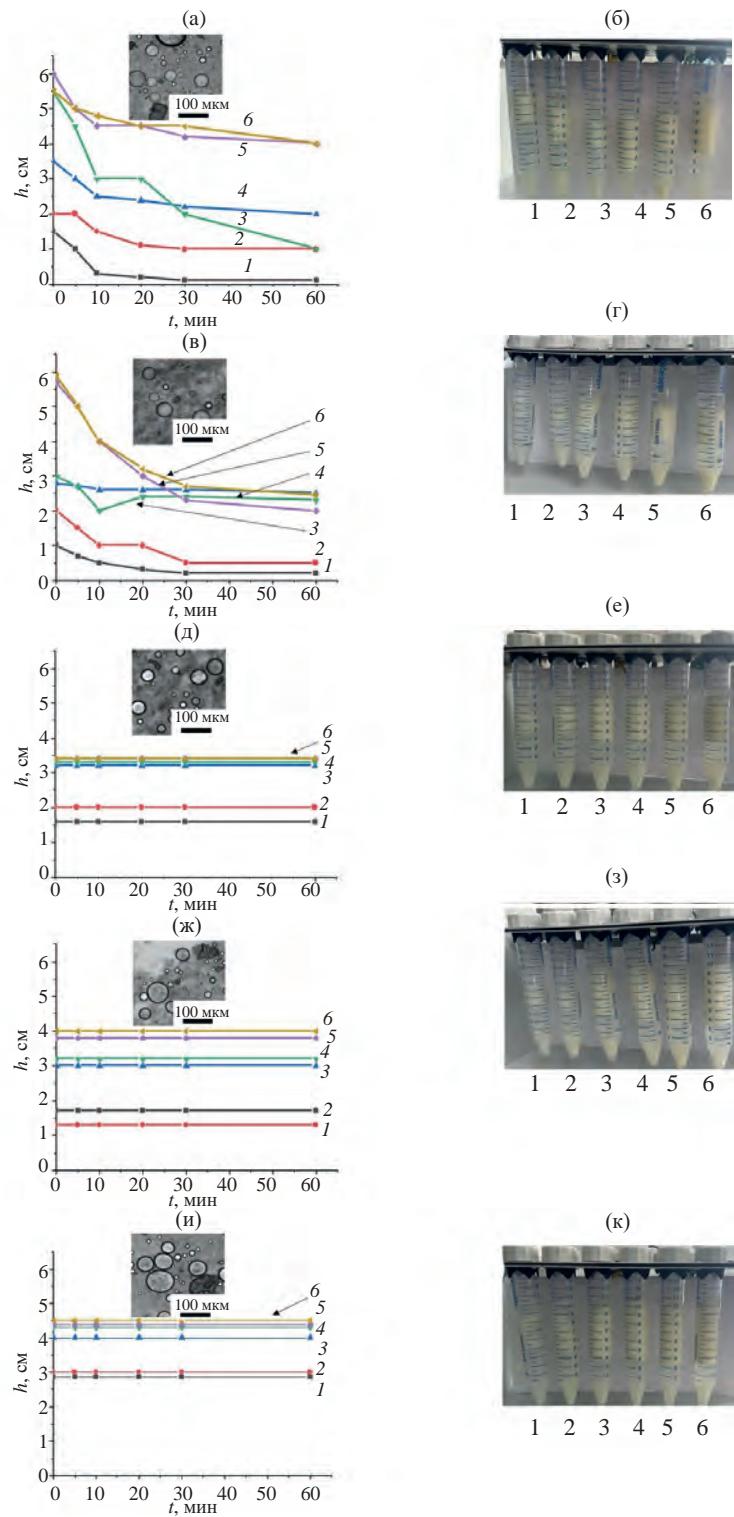


Рис. 4. (а, в, д, ж, и) данные исследований седиментационной устойчивости эмульсий и (б, г, е, з, к) их фотографии при концентрации $\text{Zn}(\text{OAc})_2$: (а, б) 1×10^{-2} ; (в, г) 2×10^{-2} ; (д, е) 3×10^{-2} ; (ж, з) 4×10^{-2} ; (и, к) 5×10^{-2} М. Нумерация кривых соответствует номеру образца при различных концентрациях $\text{g-C}_3\text{N}_4$: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 6 мг/мл. Вставка: микрофотографии эмульсий при концентрации $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 6 мг/мл.

Fig. 4. (a, c, e, g, i) – data from studies of the sedimentation stability of emulsions and (b, d, f, h, j) – their photographs at a concentration of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$: (a, b) 1×10^{-2} ; (c, d) 2×10^{-2} ; (e, f) 3×10^{-2} ; (g, h) 4×10^{-2} ; (i, j) 5×10^{-2} M. The numbering of the curves corresponds to the number of the sample at different concentrations of $\text{g-C}_3\text{N}_4$: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4; 5 – 5; 6 – 6 mg/mL. Insert: Micrographs of emulsions at a concentration of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ of 6 mg/mL.

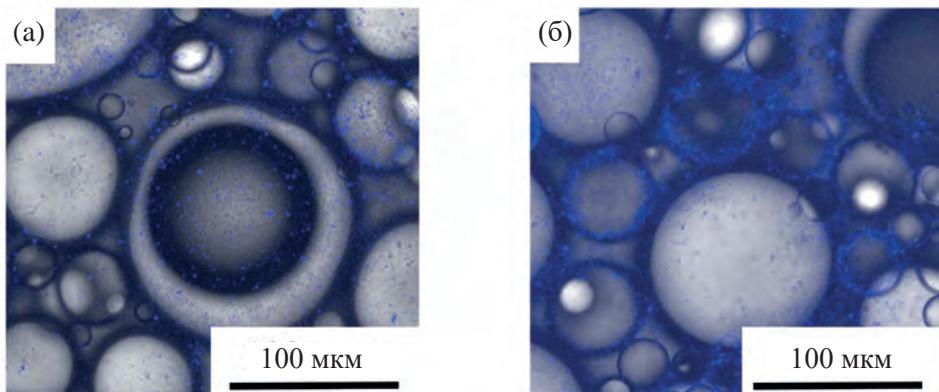


Рис. 5. Микрофотографии эмульсий, стабилизированных ОГ/g-C₃N₄ при концентрации ОГ 0.4 мг/мл с концентрацией Zn(OAc) (а) 0 и (б) 5×10⁻² М.

Fig. 5. Micrographs of emulsions stabilized with GO/g-C₃N₄ at GO concentration of 0.4 mg/mL with a concentration of Zn(OAc) (a) 0 and (b) 5×10⁻² M.

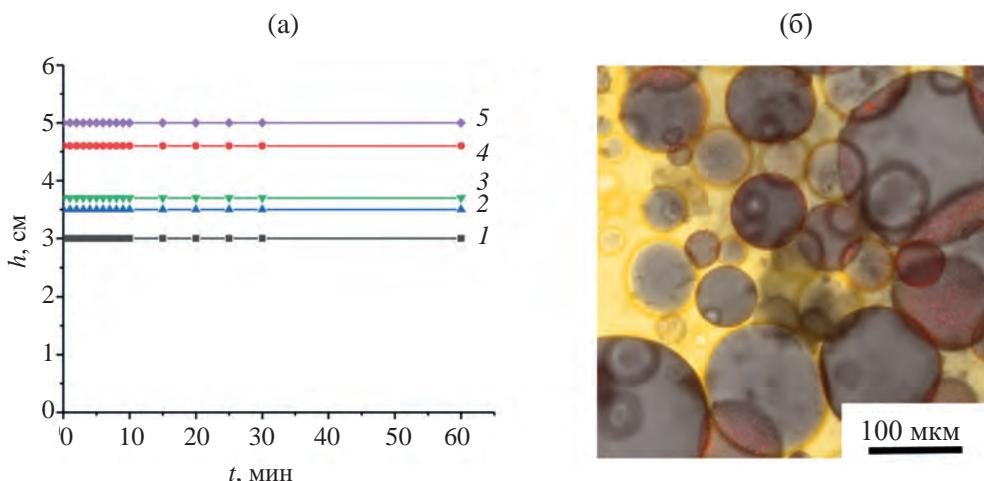


Рис. 6. (а) данные седиментационного анализа устойчивости смешанных эмульсий ОГ/g-C₃N₄ при различной концентрации ОГ: 1 – 8 × 10⁻², 2 – 1.6 × 10⁻¹, 3 – 2.4 × 10⁻¹, 4 – 3.2 × 10⁻¹, 5 – 4 × 10⁻¹ мг/мл и (б) флуоресцентная микрофотография системы ОГ/g-C₃N₄ при концентрации ОГ 4 × 10⁻¹ мг/мл, с введенным водорастворимым красителем – флуоресцеином при облучении лазером с длиной волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 526$ нм.

Fig. 6. (a) Sedimentation analysis data on stability of mixed GO/g-C₃N₄ emulsions with different GO concentrations: (1) 8 × 10⁻², (2) 1.6 × 10⁻¹, (3) 2.4 × 10⁻¹, (4) 3.2 × 10⁻¹, and (5) 4 × 10⁻¹ mg/mL and (b) fluorescence micrograph of the GO/g-C₃N₄ system with GO concentration of 4 × 10⁻¹ mg/mL containing water-soluble dye, fluorescein, and irradiated with laser operating at excitation wavelength $\lambda_{\text{ex}} = 526$ nm.

границе, то измеряется их ζ -потенциал или усредненное 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.

Получение устойчивых концентрированных эмульсий Пикеринга ОГ/g-C₃N₄

Бинарные эмульсии Пикеринга, стабилизированные частицами ОГ и g-C₃N₄ (ОГ/g-C₃N₄), получали путем смешивания водных золей g-C₃N₄ и ОГ, с последующим добавлением второй фазы n-гексана. В отсутствие

ацетата цинка эмульсия формируется исключительно за счет частиц ОГ, в то время как частицы g-C₃N₄ 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, создает энергетический барьер для миграции отрицательно заряженных частиц g-C₃N₄ к межфазной границе.

В двухкомпонентных эмульсиях Пикеринга состава ОГ/g-C₃N₄ в присутствии Zn(OAc)₂ с концентрацией

5×10^{-2} М наблюдается тот же эффект, что и в случае однокомпонентной эмульсии Пикеринга на основе $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Наличие соли способствует вытеснению частиц $\text{g-C}_3\text{N}_4$ на межфазную границу (Рис. 5б). Можно предположить, что катионы Zn^{2+} , адсорбированные на отрицательно заряженных частицах $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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).

Увеличение концентрации ОГ с 8×10^{-2} до 1.6×10^{-1} мг/мл в системе ОГ/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ приводит к увеличению объема эмульсионной фазы (Рис. 7а, 7в), однако при дальнейшем увеличении концентрации ОГ $\geq 2.4 \times 10^{-1}$ 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/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые были получены эмульсии Пикеринга, стабилизированные высококонцентрированными золями, состоящими из индивидуальных частиц $\text{g-C}_3\text{N}_4$, а также бинарные эмульсии ОГ/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ в объеме дисперсной фазы.

Аналогичный эффект наблюдается и при формировании бинарных эмульсий Пикеринга ОГ/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, 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

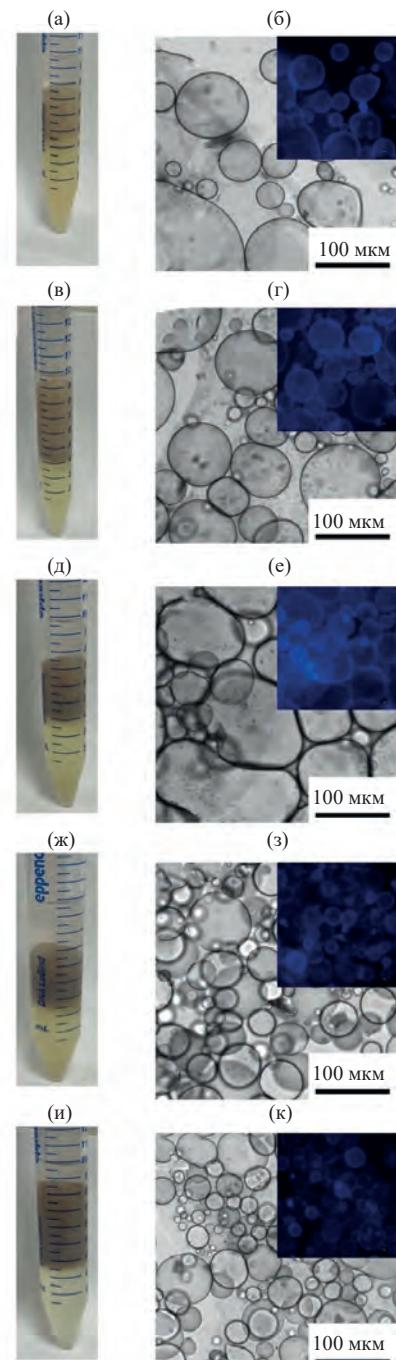


Рис. 7. (а, в, д, ж, и) фотографии и (б, г, е, з, к) оптические микрофотографии смешанных эмульсий ОГ/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ при варьировании концентрации ОГ: (а, б) 8×10^{-2} , (в, г) 1.6×10^{-1} , (д, е) 2.4×10^{-1} , (ж, з) 3.2×10^{-1} , (и, к) 0.4×10^{-2} М. Вставка: флуоресцентные микрофотографии смешанных эмульсий ОГ/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ при облучении лазером с длиной волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 408$ нм.

Fig. 7. (a, c, e, g, i) – photographs, (b, d, f, h, j) – optical micrographs of mixed emulsions of GO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with varying concentrations of GO: (a, b) 8×10^{-2} , (c, d) 1.6×10^{-1} , (e, f) 2.4×10^{-1} , (g, h) 3.2×10^{-1} , (i, j) 0.4×10^{-2} M. Insert: fluorescent micrographs of mixed GO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ emulsions when irradiated with a laser with an excitation wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 408$ nm.

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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ и тем самым придавая стабилизирующем 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 фотокатализитическими реакционными платформами для разложения устойчивых маслорастворимых органических соединений и сложных многокомпонентных смесей токсикантов без необходимости их предварительного разделения. Бинарные эмульсии могут быть дополнительномодифицированы с помощью фотоактивных хромофоров, растворенных в любой или в обеих фазах, для сборки новых функциональных материалов с управляемыми фотокатализитическими свойствами.

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. *Maiji 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ fabricated by directly heating melamine // Langmuir. 2009. V. 25. № 17. P. 10397–10401.
<https://doi.org/10.1021/la900923z>
24. *Bhandari D., Lakhani P., Modi C.K.* Graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 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.* $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -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-C₃N₄ 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)(H₂O)]_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-C₃N₄ // *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>