

УДК 546.711-546.47

2D-НАНОКРИСТАЛЛЫ ОКСИДОВ ЦИНКА И МАРГАНЦА(II, III) С МОРФОЛОГИЕЙ ПЕРФОРИРОВАННЫХ НАНОЛИСТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА $Mn(OAc)_2$ И $Zn(OAc)_2$ ГАЗООБРАЗНЫМ АММИАКОМ НА ПОВЕРХНОСТИ ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. В. П. Толстой^a, * (<https://orcid.org/0000-0003-3857-7238>),
Л. Б. Гулина^a (<https://orcid.org/0000-0002-1622-4311>),
Э. Э. Шиловских^a

^aИнститут химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия
*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.

После доработки 05.11.2023 г.

Принята к публикации 13.11.2023 г.

Впервые показано, что 2D-нанокристаллы ZnO со структурой вюрцита и Mn_3O_4 со структурой гаусманита и морфологией перфорированных наноллистов могут быть получены на основе соединений, которые образуются в результате реакций, протекающих на поверхности водных растворов ацетатов соответствующих металлов при обработке ее газообразным NH_3 . Нанесение указанных слоев на поверхность кремния делает его гидрофобным в случае ZnO и супергидрофильным в случае Mn_3O_4 . С помощью предложенной методики синтеза возможно последовательное и многократное нанесение данных соединений на поверхность подложки. Показано, что подобные “мультислои” могут проявлять новые свойства.

Ключевые слова: гаусманит, основной ацетат цинка, вюрцит, перфорированные наноллисты, послойный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X24030059 EDN: YETWFI

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, одним из направлений создания наноматериалов с новым набором свойств на основе оксигидроксидов металлов является разработка методик синтеза, позволяющих получать их нанокристаллы с морфологией графеноподобных наноллистов [1–4]. Данные нанокристаллы характеризуются толщиной в несколько нанометров и латеральными размерами до нескольких микрон, могут образовывать различные упорядоченные массивы и проявляют множество уникальных и практически важных свойств, в частности, являются основой для создания новых устройств в области биомедицины [5, 6], электрохимической энергетики [7–9], катализа [10, 11], сенсорики [12] и др.

Такие планарные нанокристаллы могут иметь множество пор, в этом случае говорят о перфорированных, дырчатых или пористых наноллистах (нанохлопьях) [13, 14]. В данной статье будем использовать один из этих терминов, а именно – называть данные объекты перфорированными наноллистами (ПНЛ). Использование на практике таких ПНЛ

позволяет увеличить удельную поверхность различных наноматериалов [15], достичь более высоких значений коэффициентов диффузии ионов в случае их применения в составе электродов различных электрохимических устройств [16], способствовать выделению пузырьков водорода при фотоэлектрохимическом разложении воды [15] и т.д.

Особенности получения ПНЛ и ряд их свойств частично рассмотрены, например, в обзорах [17–19]. Анализ этих публикаций указывает на то, что при получении ПНЛ для достижения многих практически важных свойств синтез необходимо проводить при сравнительно низких температурах, поскольку при прокаливании наблюдаются процессы диффузии ионов и спекания и удельная поверхность таких объектов резко уменьшается.

Цель настоящей работы – изучение соединений, которые образуются на поверхности водных растворов $Mn(OAc)_2$ и $Zn(OAc)_2$ при их взаимодействии с газообразным аммиаком в мягких условиях при комнатной температуре без использования поверхностно-активных веществ. При планировании

данной работы предполагалось, что именно планарная поверхность растворов будет способствовать образованию на ней в результате гидролиза соединений с морфологией наноллистов, а структурно-химические неоднородности в них — появлению своеобразных “разрывов” в сетке химических связей и образованию в наноллистах наноразмерных отверстий. Выбор соединений в качестве объектов для синтеза был определен их большим практическим значением и применением при создании различных функциональных наноматериалов [20–24], в частности покрытий с явно выраженным бактерицидным эффектом [25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагентами служили водные растворы $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (х. ч.) и $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ (х. ч.) с концентрациями 0.02 моль/л и водный раствор NH_4OH (х. ч.) с одной из концентраций в диапазоне 1–10 моль/л, полученный разбавлением 25%-ного раствора (ос. ч.) производства НеваРеактив (Россия). Все растворы готовили с использованием деионизованной воды. Синтез выполняли по методике [26] в стационарном режиме. Для этого химические емкости с реагентами объемом 5 мл и площадью 8 см² помещали в чашку Петри, накрывали ее крышкой и выдерживали их в указанных условиях от 10 до 60 мин. В течение такой обработки происходил контакт газообразного NH_3 , испаряющегося из емкости с NH_4OH , с поверхностью одного из растворов индивидуальных солей или их смеси. Смеси данных солей готовили с целью получения двухкомпонентных слоев, при этом задавали общую концентрацию 0.02 моль/л и соотношение концентраций солей в растворах от 0 до 100% с шагом 10%. В таких условиях на поверхности растворов происходили реакции гидролиза катионов $Mn(II)$ и $Zn(II)$ с образованием относительно гидрофобных слоев их труднорастворимых соединений, которые не опускались в глубь растворов.

Как показали эксперименты, для удаления избытка растворов реагентов данные слои могут быть перенесены на поверхность дистиллированной воды, находящейся в химическом стакане объемом 300 мл, и затем после выдерживания в течение 10–15 мин вновь перенесены на поверхность в другом химическом стакане и повторно выдержаны отменное время. Далее слой переносили на поверхность монокристаллического кремния по методике “вертикального лифта”, высушивали при комнатной температуре и исследовали методами ИК-Фурье-спектроскопии, электронной микроскопии, рентгено-спектрального микроанализа и рентгеновской ди-

фракции. Часть образцов после высушивания прогревали при температурах 150, 300 и 450°C. Значение 450°C было выбрано с учетом того, что при более высоких температурах с большой долей вероятности могут происходить диффузионные процессы и нарушаться морфология слоев. Значения 150 и 300°C являются промежуточными в диапазоне от комнатной температуры до максимальной. Подложки кремния с целью удаления органических загрязнений предварительно промывали в ацетоне и выдерживали в растворе HF (х. ч.) в течение 10 мин. На заключительной стадии обработки подложки тщательно промывали дистиллированной водой.

Многочисленное нанесение на поверхность кремния синтезированных на поверхности растворов слоев осуществляли также с использованием методики “вертикального лифта”. При этом подложки перед нанесением каждого последующего слоя высушивали на воздухе при температуре 50°C в течение 5–30 мин.

Электронные микрографии в режиме сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получали с помощью микроскопов Zeiss Merlin (Германия) и Zeiss EVO40EP (Германия) при ускоряющем напряжении 4 и 20 кВ соответственно, а в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ) — с помощью микроскопа Zeiss Merlin (Германия) при ускоряющем напряжении 30 кВ. Состав синтезированных соединений определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью микрозонда Oxford INCA-350 (Великобритания) с детектором площадью 30 мм², входящего в комплект сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO40EP. ИК-Фурье-спектры соединений, полученных на поверхности растворов и перенесенных затем на поверхность пластин кремния, регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201 (Россия) по методике пропускания. В качестве образца сравнения использовали пластину кремния без нанесенного слоя. Рентгеновские дифрактограммы получали с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex II (CuK_{α} -излучение, 30 кВ, 10 мА, Япония). Для измерения углов смачивания использовали гониометр Open Science (Россия), оснащенный цифровой камерой TourCam (КНР). Угол смачивания для чистой пластины кремния, которая служила в качестве подложки, составлял 57°. Для измерения угла 1 мкл деионизованной воды с помощью микродозатора Thermo Scientific Light (США) наносили на поверхность образца с расстояния 2 мм. Для каждого образца было проведено 3–4 измерения по поверхности, расчет контактных углов выполнен с использованием специализированной программы DropShape.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первой стадии работы был выполнен синтез и исследование слоев, образующихся в течение 5, 10, 20, 40 и 60 мин на поверхности растворов указанных солей при взаимодействии с аммиаком, который выделяется из его водных растворов с концентрациями 10.0, 5.0 и 1.0 моль/л. Установлено, что при обработке в течение 20 мин газообразным NH_3 , получаемым при испарении 1 М раствора NH_4OH , толщина синтезируемых слоев составляет 50–100 нм, именно эти значения были выбраны в качестве оптимальных для исследования таких слоев указанными выше методами и изучения ряда их свойств. Использование при синтезе больших концентраций растворов NH_4OH приводит к образованию на поверхности растворов данных солей слоев большей толщины, в которых наноллисты имеют более плотную “упаковку”, и это затрудняет их исследование.

Как следует из данных СЭМ (рис. 1), после взаимодействия NH_3 с поверхностью раствора $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ на ней образуется слой с морфологией произвольно ориентированных наноллистов, среди которых значительная часть наноллистов ориентирована вертикально по отношению к границе раздела раствора с воздухом. Можно отметить, что толщина таких наноллистов составляет 5–10 нм и они являются сплошными. После термообработки в них появляются отверстия размером 5–20 нм, и с увеличением температуры прогрева число таких отверстий существенно возрастает. Так, например, на микрофотографии обработанного при 300°C образца (рис. 1б) можно заметить массив отверстий, находящихся друг от друга на расстоянии 10–20 нм. Наличие в наноллистах отверстий указанных размеров можно наблюдать и на электронных микрофотографиях, полученных методом ПСЭМ (рис. 2). Анализ других (не приведенных на рис. 1) микрофотографий по-

зволяет сделать вывод о латеральных размерах синтезированных наноллистов и констатировать, что они достигают нескольких микрон.

Изучение приведенных на рис. 3 электронных микрофотографий показало, что на поверхности раствора $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ после ее обработки газообразным аммиаком образуются слои, состоящие из совокупности наноллистов, ориентированных вдоль поверхности. Кроме того, наноллисты являются перфорированными с размерами отверстий 10–40 нм и латеральными размерами в несколько микрон. Прогрев таких слоев на воздухе приводит к увеличению числа отверстий.

Наряду с указанными образцами методом СЭМ была изучена серия образцов, представленных слоями, которые образовывались на поверхности растворов смесей $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ и $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. При этом в ходе синтеза задавали различное соотношение концентраций солей в растворе и определяли соотношение концентраций атомов марганца и цинка в слоях методом РСМА (на рисунках не показано). Установлено, что при 20%-ной концентрации катионов марганца в растворе удается достичь его 12–15%-ной атомной концентрации в слое. Такие образцы, по нашему мнению, могут представлять интерес для дальнейших исследований. В этой связи именно образцы отмеченного состава были изучены более подробно. В частности, исследование их методом СЭМ показало (рис. 4) наличие наноразмерных отверстий на уровне 10–20 нм у образца сразу после синтеза и высушивания в атмосфере воздуха.

Исследование состава синтезированных слоев методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 5а, 5б) позволило установить, что спектр Zn-содержащего слоя характеризуется наличием полос поглощения, характерных для основного ацетата цинка $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Так, согласно [27], полосы поглощения с максимумами при 1545, 680

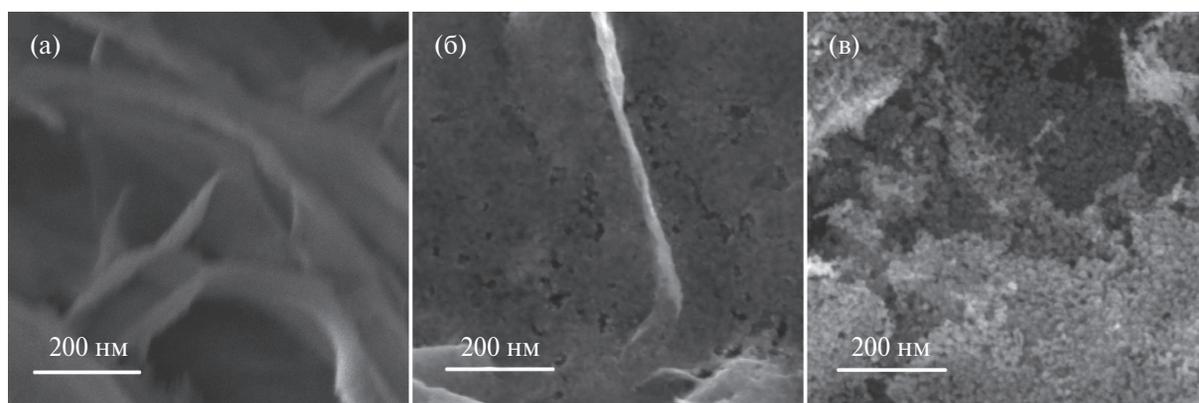


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии слоев, образующихся на поверхности раствора $\text{Zn}(\text{OAc})_2$: а – исходный образец, б – образец, прогретый на воздухе при 150°C, в – образец, прогретый на воздухе при 300°C.

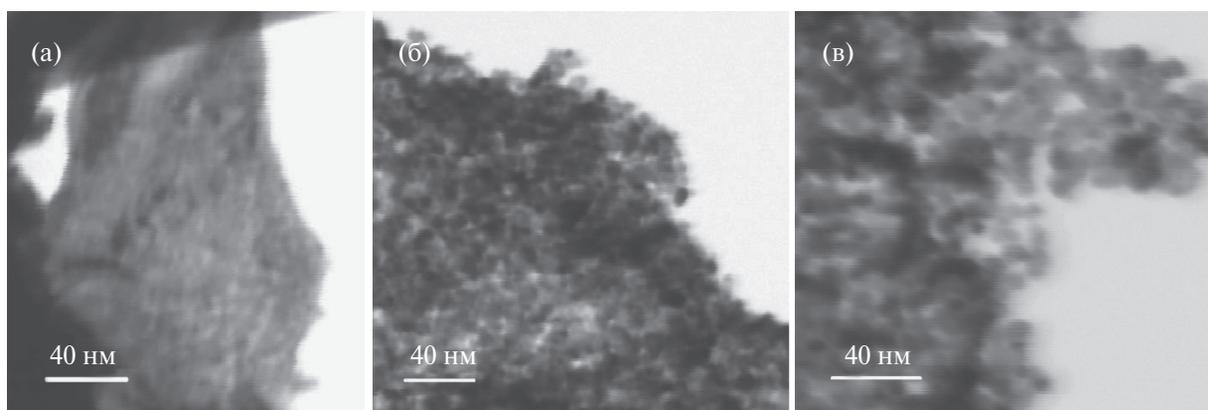


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии фрагментов слоев, образующихся на поверхности раствора $Zn(OAc)_2$: а – исходный образец, б – образец, прогретый на воздухе при $150^\circ C$, в – образец, прогретый на воздухе при $300^\circ C$.

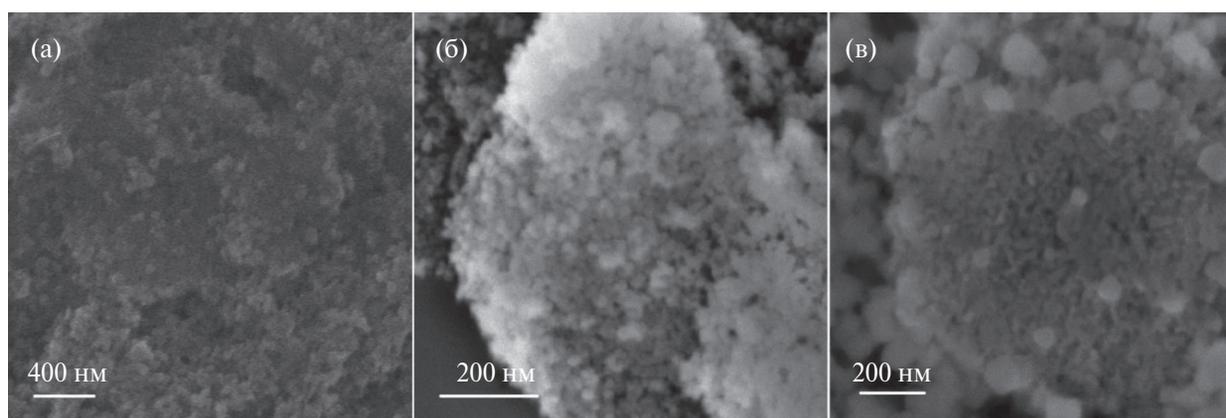


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии слоев, образующихся на поверхности раствора $Mn(OAc)_2$: а – исходный образец, б – образец, прогретый на воздухе при $150^\circ C$, в – образец, прогретый на воздухе при $300^\circ C$.

и 615 см^{-1} обусловлены различного типа валентными и деформационными колебаниями $\nu_{as}(COO)$, $\alpha(COO)$ и $\pi(COO)$ в карбоксильной группе ацетат-аниона, а широкие полосы с максимумами при 3470 и 3380 см^{-1} – валентными колебаниями связей $O-H$ в молекулах воды и $Zn-OH$ -группах, их низкочастотное плечо, возможно, соответствует валентным колебаниям связей $N-H$ в адсорбированных молекулах аммиака. Слабые по интенсивности на фоне поглощения от широких полос в области $3600-3000\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения при 2900 см^{-1} и более заметные полосы с максимумами при 1393 , 1328 и 1015 см^{-1} можно отнести соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей $C-H$ в $-CH_3$ -группах. Полоса поглощения с максимумом при $460-420\text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания $Zn-OH$ в гидроксиде цинка. После прогрева на воздухе спектр существенно изменяется. Наиболее значительные изменения наблюдаются в области полос поглощения, характерных для ацетат-анионов и молекул воды, интенсивность которых уменьшается после обработки при температуре $150^\circ C$, а после

прогрева образца до $450^\circ C$ эти полосы уже не наблюдаются в его спектре. При этом начиная с температуры $150^\circ C$ в спектре в области 400 см^{-1} появляются полосы, относящиеся к поглощению связей $Zn-O$ в оксиде.

Довольно информативными являются и ИК-спектры Mn -содержащих слоев (рис. 5б). Так, в спектре исходного образца можно идентифицировать полосы поглощения с максимумами при 3400 , 3163 , 943 , 804 , 642 и 502 см^{-1} . Первые две полосы следует отнести соответственно к валентным колебаниям OH -групп в молекулах воды и NH -групп в молекулах аммиака, полосы с максимумами при 943 и 804 см^{-1} – к валентным колебаниям связей $Mn=O$, а полосы при 642 и 502 см^{-1} – к валентным колебаниям связей $Mn-O$ в составе металлоокислородных полиэдров с тетрагональной и октаэдрической координацией [28] оксида марганца Mn_3O_4 с кристаллической структурой, подобной таковой для гаусманита. После прогрева образца в его спектре остаются только полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям связей $Mn-O$.

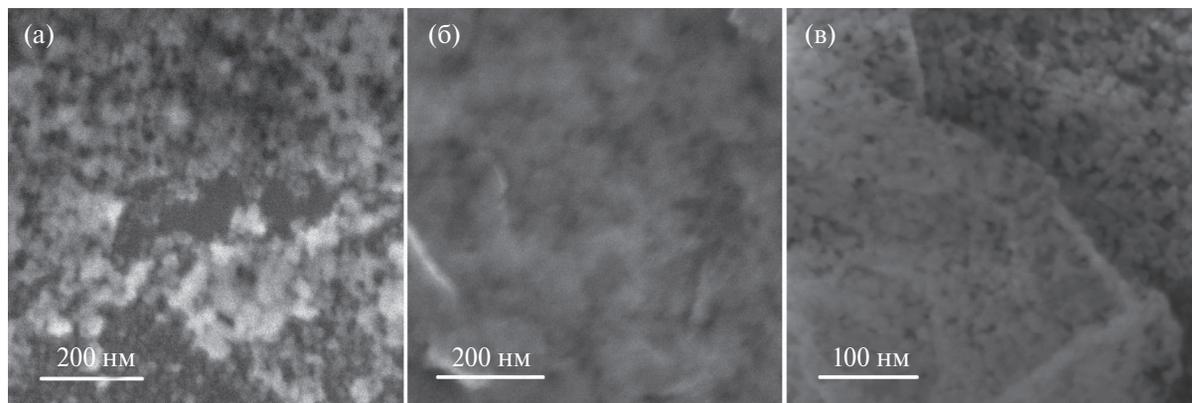


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии слоев, образующихся на поверхности раствора смеси $Zn(OAc)_2$ и $Mn(OAc)_2$, взятых в соотношении 4:1: а – исходный образец, б – образец, прогретый на воздухе при $150^\circ C$, в – образец, прогретый на воздухе при $300^\circ C$.

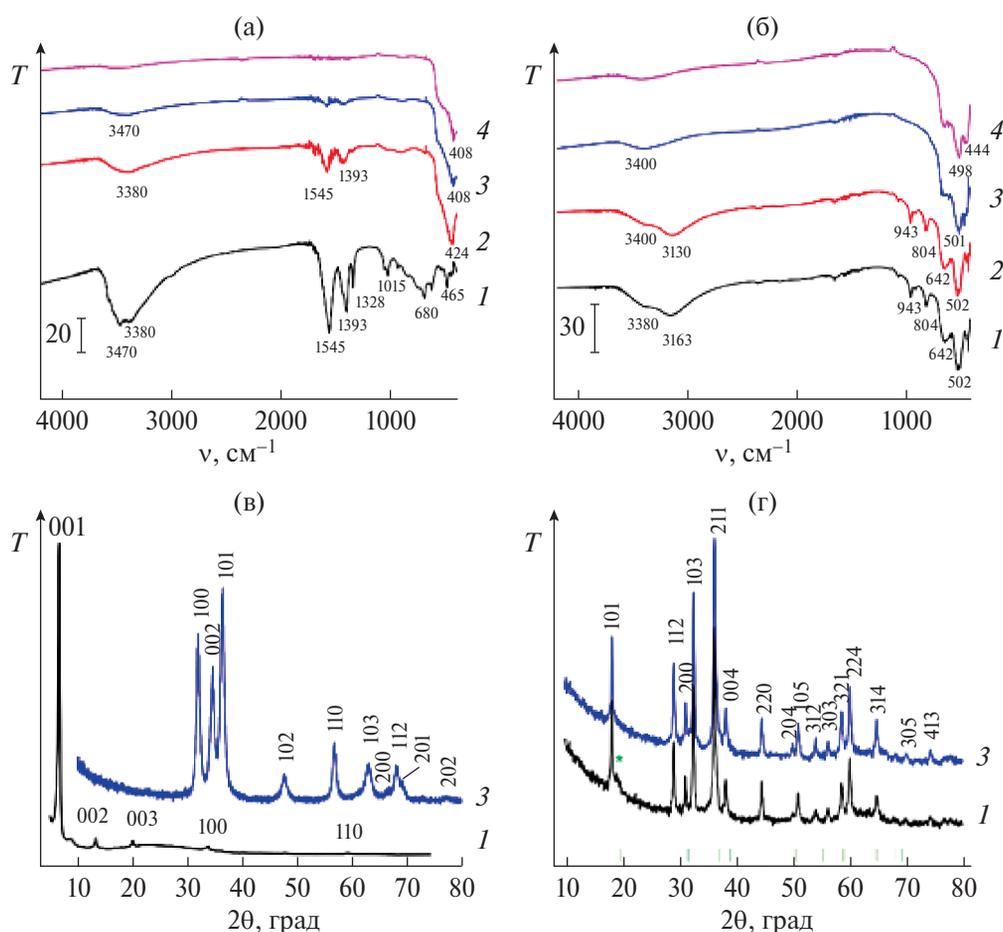


Рис. 5. ИК-Фурье-спектры (а, б) и рентгеновские дифрактограммы (в, г) слоев, полученных на поверхности растворов $Zn(OAc)_2$ (а, в) и $Mn(OAc)_2$ (б, г): 1 – исходные образцы, 2–4 – образцы, прогретые на воздухе при 150 , 300 и $450^\circ C$ соответственно.

Результаты РФА, приведенные на рис. 5в, подтверждают данные ИК-Фурье-спектроскопии о формировании на поверхности раствора $Zn(OAc)_2$ слоя $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$ со слоистой структурой [29], изоструктурной основному карбонату

цинка $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. Обращает на себя внимание тот факт, что на дифрактограмме образца после термообработки при $300^\circ C$ (синяя линия на рис. 5в) присутствуют интенсивные максимумы при $2\theta = 36.4^\circ, 32.0^\circ, 34.6^\circ$ и др., однозначно свидетель-

ствующие о формировании ZnO с кристаллической структурой вюрцита ($P63mc$) [30].

Рентгенограммы соединений марганца приведены на рис. 5г, из которого видно, что в составе синтезированного слоя присутствует оксид марганца Mn_3O_4 со структурой, подобной гаусманиту (пр. гр. $I41/amd$) [31]. Однако на рентгенограмме наблюдается также малоинтенсивный пик при $2\theta = 19.0^\circ$, который можно отнести к нанокристаллам со структурой, подобной пирохроиту $Mn(OH)_2$ [32]. После термообработки образца на его дифрактограмме остаются только максимумы, относящиеся к кристаллической решетке гаусманита Mn_3O_4 .

При обсуждении полученных результатов в первую очередь следует отметить, что образование на поверхности раствора $Zn(OAc)_2$ произвольно ориентированных нанолитов $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$ можно объяснить в рамках развитой в работе [33] модели о различных стадиях формирования нанолитов с учетом их роста как вдоль границы раздела, так и в глубь раствора. По нашему мнению, при образовании Zn-содержащего слоя наблюдается именно такая ситуация. В то же время, как показывает опыт, при синтезе Mn_3O_4 образуются слои, состоящие из нанолитов, расположенных преимущественно вдоль границы раздела. Очевидно, на первом этапе синтеза при гидролизе ацетатных аквакомплексов Mn(II) на поверхности раствора образуется слой $Mn(OH)_2$, состоящий из нанокристаллов с морфологией нанолитов, и только потом под влиянием кислорода воздуха в слабощелочной среде образуются нанокристаллы Mn_3O_4 , которые повторяют данную морфологию. При этом изменение степени окисления катионов марганца приводит к разрыву части марганец-кислородных связей и затем к образованию в этих нанолитах наноразмерных отверстий. Характерно, что такие отверстия наблюдаются и в нанолитах основного ацетата цинка, допированных катионами марганца. По-видимому, допирование приводит к разрыву части химических связей Zn–O–Zn и этот эффект не дает возможности сформироваться сплошной сетке химических связей.

Как показали наши эксперименты, образование таких наноразмерных отверстий в нанолитах существенно изменяет их смачиваемость водой (рис. 6). Например, если слой $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$ на поверхности кремния задает угол смачивания 113° , свидетельствующий о достижении эффекта гидрофобности, то слой Mn_3O_4 имеет контактный угол 28° , что указывает на высокую гидрофильность поверхности. Для объяснения этого явления можно высказать предположение об определяющей роли

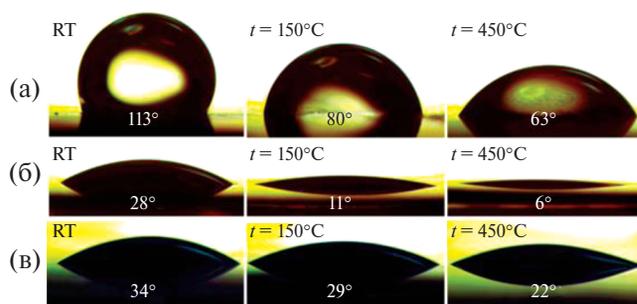


Рис. 6. Микрофотографии капель воды, нанесенных на поверхность исследуемых слоев на кремнии: а – слои получены на поверхности раствора $Zn(OAc)_2$; б – на поверхности раствора $Mn(OAc)_2$; в – на поверхности раствора смеси $Zn(OAc)_2$ и $Mn(OAc)_2$, взятых в соотношении 4 : 1. Температура обработки образцов после синтеза и значения углов смачивания в градусах указаны на каждой из микрофотографий (RT – комнатная температура).

ориентации нанолитов по отношению к подложке. Подобный эффект наблюдался ранее, например, в работах [34–36], и к настоящему времени является уже общепризнанным отмеченный нами факт влияния ориентации нанолитов на поверхности подложки на степень ее гидрофобности.

Среди приведенных на рис. 6 результатов обращает на себя внимание уменьшение углов смачивания в ряду термически обработанных на воздухе образцов. Так, после прогрева образцов при $450^\circ C$ для Zn-содержащего слоя угол смачивания становится равным 63° , а для Mn-содержащего – 6° . Последнее значение, несомненно, свидетельствует о достижении эффекта супергидрофильности. Это можно объяснить тем, что прогрев образцов приводит к появлению в них большего числа отверстий, за счет чего при смачивании водой на поверхности образуется больше OH-групп, которые и задают меньшие углы смачивания.

Важно, что углы смачивания образцов с мультислоями, полученными при последовательном нанесении на кремний слоя $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$, а затем слоя Mn_3O_4 , отличаются от углов смачивания образцов, полученных при последовательном нанесении на первой стадии слоя Mn_3O_4 , а потом $Zn(OH)_{2-x}(CH_3COO)_x \cdot nH_2O$. В первом случае такие углы равны 27° , во втором – 61° (на рис. 6 не показаны). Не вызывает сомнения, что эти результаты открывают новые возможности по “химическому конструированию” новых наноразмерных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При обработке поверхности водных растворов $Mn(OAc)_2$ и $Zn(OAc)_2$ в атмосфере воздуха газо-

образным NH_3 на их поверхности формируются соответственно слои нанокристаллов Mn_3O_4 и $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что Mn-содержащий слой состоит из совокупности перфорированных наноллистов, ориентированных вдоль границы раздела, а слой $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – из произвольно ориентированных наноллистов, в том числе вертикально по отношению к поверхности подложки. Прогрев последних слоев в атмосфере воздуха приводит к образованию ZnO с кристаллической структурой вюрцита и морфологией перфорированных наноллистов с отверстиями размером 5–20 нм и сравнительно плотным их расположением на поверхности (10–20 нм друг от друга). Допирование $\text{Zn}(\text{OH})_{2-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ катионами Mn(II) способствует получению перфорированных наноллистов с отверстиями на уровне 10–20 нм уже на стадии их синтеза. Слои наноллистов отмеченных составов, нанесенные на поверхность кремния, существенно изменяют углы его смачивания водой, и для образца со слоем Mn_3O_4 после прогрева его на воздухе при температуре 450°C может быть достигнут эффект супергидрофильности. Впервые показано, что при использовании этого метода возможно последовательное многократное нанесение синтезированных слоев на поверхность подложки и данные “мультислои” могут проявлять новые свойства.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам “Нанотехнологии” и “Рентгенодифракционные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета за выполненные исследования экспериментальных образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Обоснование методики послойного синтеза мультислоев и изучение степени их гидрофильности выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-19-00566).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Osada M., Sasaki T.* // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. № 2. P. 210.
<https://doi.org/10.1002/adma.201103241>
2. *Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 6. P. 629.
<https://doi.org/10.1070/rcr4920>
3. *Aslanov L.A., Dunaev S.F.* // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 9. P.
<https://doi.org/882.10.1070/rcr4806>
4. *Khan K., Tareen A.K., Aslam M. et al.* // *Nanoscale.* 2019. V. 11. № 45. P. 21622.
<https://doi.org/10.1039/c9nr05919a>
5. *Tsukanov A.A., Turk B., Vasiljeva O. et al.* // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 4. P. 650.
<https://doi.org/10.3390/nano12040650>
6. *Mei L., Zhu S., Yin W. et al.* // *Theranostics.* 2020. V. 10. № 2. P. 757.
<https://doi.org/10.7150/thno.39701>
7. *Wang L., Takada K., Kajiyama A. et al.* // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 23. P. 4508.
<https://doi.org/10.1021/cm0217809>
8. *Kaneva M.V., Tolstoy V.P.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. № 11. P. 2339.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222110184>
9. *Wu G., Wu X., Zhu X. et al.* // *ACS Nano.* 2022. V. 16. № 7. P. 10130.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02841>
10. *Zhou M., Lou X.W., Xie Y.* // *Nano Today.* 2013. V. 8. № 6. P. 598.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.12.002>
11. *Haque F., Daeneke T., Kalantar-zadeh K. et al.* // *Nano-Micro Lett.* 2018. V. 10. № 2. P. 23.
<https://doi.org/10.1007/s40820-017-0176-y>
12. *Tolstoy V.P., Gulina L.B., Golubeva A.A. et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2019. V. 23. № 2. P. 573.
<https://doi.org/10.1007/s10008-018-04165-6>
13. *Korotcenkov G., Tolstoy V.P.* // *Nanomaterials.* 2023. V. 13. № 2. P. 237.
<https://doi.org/10.3390/nano13020237>
14. *Tolstoy V.P., Gulina L.B., Meleshko A.A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. № 3. P. RCR5071.
<https://doi.org/10.57634/RCR5071>
15. *Zhang Q., Chen D., Song Q. et al.* // *Surf. Interfaces.* 2021. V. 23. P. 100979.
<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100979>
16. *Peng L., Fang Z., Zhu Y. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. № 9. P. 1702179.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201702179>
17. *Peng L., Xiong P., Ma L. et al.* // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 15139.
<https://doi.org/10.1038/ncomms15139>
18. *Gicha B.B., Tufa L.T., Kang S. et al.* // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. № 6. P. 1388.
<https://doi.org/10.3390/nano11061388>
19. *Nazarian-Samani M., Haghghat-Shishavan S., Nazarian-Samani M. et al.* // *Prog. Mater. Sci.* 2021. V. 116. P. 100716.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100716>
20. *Napi M.L.M., Sultan S.M., Ismail R. et al.* // *Materials.* 2019. V. 12. № 18. P. 2985.
<https://doi.org/10.3390/ma12182985>

21. *Abinaya K., Sharvanti P., Rajeswari Yogamalar N.* // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2023. V. 14. № 4. P. 454.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2023-14-4-454-466>
22. *Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2023. V. 93. № 6. P. 1560.
<https://doi.org/10.1134/S1070363223060282>
23. *Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 4. P. 539.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040143>
24. *Julien C.M., Mauger A.* // *Nanomaterials.* 2017. V. 7. № 11. P. 396.
<https://doi.org/10.3390/nano7110396>
25. *Makvandi P., Wang C., Zare E.N. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 22. P. 1910021.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201910021>
26. *Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovlev A.A. et al.* // *Prog. Nat. Sci.* 2020. V. 30. № 3. P. 279.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.05.001>
27. *Ishioka T., Shibata Y., Takahashi M. et al.* // *Spectrochim. Acta, Part A.* 1998. V. 54. № 12. P. 1827.
[https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00063-8)
28. *Dubal D.P., Dhawale D.S., Salunkhe R.R. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 7. P. A812.
<https://doi.org/10.1149/1.3428675>
29. *Poul L., Jouini N., Fiévet F.* // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 10. P. 3123.
<https://doi.org/10.1021/cm991179j>
30. *Sabine T.M., Hogg S.* // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 1969. V. 25. № 11. P. 2254.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869005528>
31. *Aminoff G.* // *Z. Kristallogr.* 1926. V. 64. № 63. P. 222.
32. *Wyckoff R.W.G.* *Crystal Structures.* N.Y.: Interscience Publishers, 1963. 134 p.
33. *Strykanova V.V., Gulina L.B., Tolstoy V.P. et al.* // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 25. P. 15728.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02258>
34. *Su B., Li M., Shi Z. et al.* // *Langmuir.* 2009. V. 25. № 6. P. 3640.
<https://doi.org/10.1021/la803948m>
35. *Gulina L.B., Gurenko V.E., Tolstoy V.P. et al.* // *Langmuir.* 2019. V. 35. № 47. P. 14983.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02338>
36. *Masuda Y., Ohji T., Kato K.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. № 3. P. 1666.
<https://doi.org/10.1021/am201811x>

2D NANOCRYSTALS OF ZINC AND MANGANESE(II,III) OXIDES WITH MORPHOLOGY OF PERFORATED NANOFILAKES OBTAINED USING HYDROLYSIS REACTIONS OF $Mn(OAc)_2$ AND $Zn(OAc)_2$ BY GASEOUS AMMONIA ON THE SURFACE OF THEIR AQUEOUS SOLUTIONS

V. P. Tolstoy, L. B. Gulina, and E. E. Shilovskikh

Institute of Chemistry Saint Petersburg University, Saint Petersburg, 198504 Russia

The paper shows for the first time that 2D ZnO nanocrystals with the structure of wurtzite and Mn_3O_4 hausmanite and morphology of perforated nanofilakes can be obtained on the basis of compounds that are formed as a result of reactions occurring on the surface of aqueous solutions of acetates of the corresponding metals when it is treated in air atmosphere with gaseous NH_3 . Application of the marked nanocrystals on the silicon surface makes it hydrophobic in the case of ZnO and superhydrophilic in the case of Mn_3O_4 . Using the proposed synthesis technique, sequential and multiple deposition of these compounds on the substrate surface can be performed and such “multilayers” can exhibit new properties.

Keywords: hausmanite, basic zinc acetate, wurtzite, perforated nanofilakes, layer-by-layer deposition