



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C01G 45/02 (2019.02); B82B 3/00 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018130507, 23.08.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.08.2018

Дата регистрации:  
01.07.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.08.2018

(45) Опубликовано: 01.07.2019 Бюл. № 19

Адрес для переписки:  
109012, 109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

**ЗЕФИРОВ Вадим Викторович (RU),  
ЭЛЬМАНОВИЧ Игорь Владимирович (RU),  
ГАЛЛЯМОВ Марат Олегович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Автономная некоммерческая  
образовательная организация высшего  
образования "Сколковский институт науки  
и технологий" (RU),  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Московский государственный  
университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ)  
(RU)**

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 2002030825 A1, 18.04.2002. US  
7235224 B2, 26.06.2007. US 7531149 B2,  
15.05.2009. US 8182786 B2, 22.05.2012. RU  
2438982 C2, 10.01.2012. SU 1680623 A1,  
30.09.1991. RU 2444575 C1, 10.03.2012.  
**Эльманович И.В., Получение дисперсных  
частиц оксида марганца для  
электрохимических приложений с  
использованием сверхкритического диоксида  
углерода, VIII НПК (см. прод.)**

## (54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МАРГАНЦА И АЭРОГЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ И ПОЛУЧЕННЫЙ ТАКИМ СПОСОБОМ АЭРОГЕЛЬ

(57) Реферат:

Изобретение относится к синтезу наночастиц оксидов марганца и аэрогелей оксидов марганца. Способ включает растворение металлоорганического прекурсора марганца в сверхкритическом диоксиде углерода в реакторе высокого давления с добавлением в качестве окислителя чистого кислорода. Затем проводят термическую деструкцию металлоорганического прекурсора марганца непосредственно в реакторе высокого давления с образованием

порошкообразных наночастиц оксида марганца и аэрогелей оксида марганца. Предложен аэрогель оксида марганца, имеющий средний размер частиц, не превышающий 10 нм, удельную поверхность не ниже 70 м<sup>2</sup>/г и плотность, не превышающую 7 мг/мл. Изобретение позволяет получать отдельные наночастицы в виде порошка и монолитные аэрогели оксида марганца без стадии замены растворителя и сушки. 2 н. и 9 з.п. ф-лы, 2 ил., 10 пр.

(56) (продолжение):

**Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технология, инновации, Тезисы докл. 14-19 сент. 2015, Зеленоградск, СТ-43. Zefirove et al., Synthesis of manganese oxide electrocatalysts in supercritical carbon dioxide, J. of Materials Science, 53, 2018, 9449-9462, DOI: 10.1007/s10853-018-2242-3.**

R U 2 6 9 3 2 0 0 C 1

R U 2 6 9 3 2 0 0 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C01G 45/02* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C01G 45/02 (2019.02); B82B 3/00 (2019.02)*

(21)(22) Application: **2018130507, 23.08.2018**

(24) Effective date for property rights:  
**23.08.2018**

Registration date:  
**01.07.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **23.08.2018**

(45) Date of publication: **01.07.2019** Bull. № 19

Mail address:  
109012, 109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO  
"Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):

**ZEFIROV (RU),  
ELMANOVICH (RU),  
GALLYAMOV (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Avtonomnaya nekommercheskaya  
obrazovatel'naya organizaciya vysshego  
obrazovaniya "Skolkovskij institut nauki i  
texnologij" (RU),  
Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj  
universitet imeni M.V. Lomonosova" (MGU)  
(RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING NANOPARTICLES OF MANGANESE OXIDES AND AEROGELS BASED THEREON AND AEROGEL OBTAINED BY THIS METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to synthesis of nanoparticles of manganese oxides and manganese oxide aerogels. Method involves dissolving an organometallic precursor of manganese in supercritical carbon dioxide in a high-pressure reactor with addition of pure oxygen as an oxidising agent. Further, the organometallic precursor of manganese is directly decomposed in a high-pressure reactor to form powdered nanoparticles of manganese oxide and

manganese oxide aerogels. Disclosed is a manganese oxide aerogel having an average particle size not exceeding 10 nm, a specific surface area of not less than 70 m<sup>2</sup>/g and density not exceeding 7 mg/ml.

EFFECT: invention enables to obtain separate nanoparticles in the form of powder and monolithic aerogels of manganese oxide without solvent replacement and drying.

11 cl, 2 dwg, 10 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области изготовления наночастиц оксидов марганца. Более конкретно, изобретение относится к области изготовления материалов на основе оксидов марганца с высокой удельной поверхностью из металлоорганических прекурсоров в среде сверхкритического диоксида углерода.

Уровень техники

Оксиды марганца с высокой удельной поверхностью являются одним из перспективных и востребованных каталитических материалов, используемых, в частности, в электродах металл-воздушных батарей, аккумуляторов и щелочных топливных элементов, в том числе для катализа реакции восстановления кислорода. Оксиды марганца могут использоваться как в форме порошков из отдельных наночастиц, так и в форме монолитных аэрогелей на основе наночастиц. При этом их важными характеристиками являются монодисперсность и размер частиц дисперсного материала, а также зерен пористого материала аэрогеля, поскольку они определяют удельную поверхность. Для эффективного катализа необходима высокая удельная поверхность.

Известно использование для синтеза оксидов металлов гидротермальных методов, заключающихся в нагреве водных растворов неорганических прекурсоров (US 6162530 A). Для получения различных фаз оксидов марганца используется целый ряд водорастворимых прекурсоров, в частности  $MnSO_4$ ,  $MnNO_3$ ,  $Mn(CH_3COO)_2$  (US 5545393 A). Однако гидротермальные методы не позволяют контролировать размер получаемых частиц, их монодисперсность, и, как следствие, удельную поверхность материала.

Для более контролируемого синтеза наночастиц оксидов металлов с высокой удельной поверхностью известно использование стабилизирующих поверхностно-активных веществ (US 7407527 B2). В качестве прекурсора используют  $Mn_2(CO)_{10}$ . Более контролируемый синтез оксидов металлов с высокой удельной поверхностью достигается благодаря тому, что поверхностно-активные вещества стабилизируют наночастицы, формирующиеся из прекурсора, растворенного в жидком растворителе, в присутствии окислителя, вызывающего конверсию прекурсора в наночастицы при нагреве. Этот способ позволяет получать наночастицы оксидов металлов малых размеров (до 50 нм) с высокой удельной поверхностью. Недостатком данного способа является возможность при нагреве побочных реакций между поверхностно-активным веществом, продуктами термодеструкции прекурсора, окислителем и растворителем. Также недостатком данного способа является необходимость разделения полученных материалов оксидов металлов и жидкой среды, в которой проходил синтез. Наличие капиллярных сил в жидкости может привести к слипанию (коалесценции) частиц на стадии ухода жидкости и снизить достигаемую величину удельной поверхности материалов.

Известен метод получения наночастиц оксидов металлов в среде сверхкритической воды из прекурсоров в отсутствие таких стабилизирующих добавок, как поверхностно-активные вещества (CA2492557 C). В роли окислителя выступает сверхкритическая вода. Недостатком данного способа является необходимость использования высоких температур (250 – 700 °C). Также недостатком данного способа является сохранение необходимости разделения полученных оксидов металлов и воды по завершении синтеза. Вода имеет высокое поверхностное натяжение. Действие капиллярных сил воды при ее уходе может привести к слипанию частиц и существенно снизить достигаемую величину удельной поверхности материалов.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения аэрогелей мезопористых

наноразмерных оксидов марганца (WO2002030825 A1). Согласно этому способу при удалении жидкости из материала устраняют капиллярные силы. Наноразмерные материалы на основе оксидов марганца ( $MnO_2$ ) получают с использованием золь-гель-метода, который включает восстановление перманганата или аналогичного соединения органическим восстановителем в водном растворе. В качестве восстановителя можно использовать любой органический восстановитель, такой, например, как фумаровая кислота, фумарат натрия или глюкоза. Образовавшийся золь затем дегазируют в умеренном вакууме, оставляют для образования геля и его последующего созревания. Полученные гели промывают водой, а затем промывают окисляющей кислотой, такой как серная кислота, с последующим повторным промыванием водой. После этого гели могут быть переведены в форму аэрогеля путем сверхкритической сушки. Для этого воду в гелях  $MnO_2$ , полученных, как описано выше, сначала замещают на полярный растворитель, такой как ацетон или любой другой растворитель, смешиваемый с жидким  $CO_2$  и  $H_2O$ , например, амилацетат. Затем гели  $MnO_2$  помещают в реактор высокого давления с  $CO_2$  под давлением, где растворитель в структуре  $MnO_2$  замещают на жидкий  $CO_2$  путем нескольких промывок.  $CO_2$  затем удаляют из геля  $MnO_2$  путем перевода его в сверхкритическое состояние. Это позволяет устранить действие капиллярных сил, предохранить частицы от слипания и сохранить высокую удельную поверхность материалов. Недостатком данного способа является то, что он включает, по меньшей мере, две стадии: 1) собственно синтеза, и 2) замены жидкого растворителя на диоксид углерода. Многостадийность процесса ведет к высоким временным и экономическим расходам при получении материала.

Раскрытие сущности изобретения

Задачей изобретения является разработка эффективного одностадийного способа получения наночастиц оксидов марганца, не требующего дополнительной обработки материала. При этом форма получаемого материала (порошки наночастиц или монолитный аэрогель на основе наночастиц), зависит от выбора прекурсора. В первом случае размер получаемых отдельных наночастиц оксида марганца не превышает 50 нм, а удельная площадь поверхности материала превышает  $55 \text{ м}^2/\text{г}$ . В случае получения аэрогеля размер получаемых наночастиц (зёрен монолитного аэрогеля) не превышает 10 нм, а удельная площадь поверхности превышает  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ . Такие характеристики достигаются за счет устранения действия капиллярных сил, способных разрушить пористую структуру материала, привести к слипанию отдельных частиц и зерен пористой структуры.

Указанная задача решается способом, включающим в себя растворение металлорганического прекурсора марганца в сверхкритическом диоксиде углерода в реакторе высокого давления в присутствии в качестве окислителя чистого кислорода, термическую обработку полученного раствора при температуре, превышающей температуру разложения металлорганического прекурсора и последующую декомпрессию реактора.

Устранение действия капиллярных сил достигается за счет того, что в указанном способе синтеза используют не жидкий растворитель, а сверхкритический флюид, жидкостью не являющийся. Достоинством выбранного окислителя является то, что он также не является жидкостью, а является газом как при нормальных условиях, так и при используемых давлениях.

Указанный способ позволяет получать наноразмерные частицы оксидов марганца

одностадийно. В силу того, что в указанном способе синтеза не используют жидкие среды, ни как растворитель, ни как окислитель, не возникает необходимости в замене жидкости на сверхкритический флюид для устранения действия капиллярных сил. Тем самым исключаются стадии замены растворителя и сверхкритической сушки. В то же время, действие капиллярных сил успешно устраняется, что позволяет предохранить частицы от слипания, а пористую структуру аэрогеля – от разрушения. Результатом является высокая достижимая удельная поверхность материала.

В качестве металлоорганического прекурсора марганца используют металлоорганические соединения марганца, растворимые в сверхкритическом диоксиде углерода. Из уровня техники известны различные металлоорганические прекурсоры марганца, растворимые в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. К ним относятся бис(ацетилацетонат) дигидрата марганца и трис(ацетилацетонат) марганца, циклопентадиенил трикарбонил марганца и др. (Fedotov AN, Simonov AP, Popov VK, Bagratashvili VN (1997) Dielectrometry in Supercritical Fluids. A New Approach to the Measurement of Solubility and Study of Dipole Moment Behavior of Polar Compounds. J Phys Chem B 102:2929–2932, Saito N, Ikushima Y, Goto T (1990) Liquid/Solid Extraction of Acetylacetonate Chelates with Supercritical Carbon Dioxide. Bull Chem Soc Jpn 63:1532–1534).

В частности, можно использовать димарганец декакарбонил, ацетилацетонат марганца, три(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанато) марганец, циклопентадиенил трикарбонил марганца.

Для получения монолитного аэрогеля на основе наночастиц в качестве прекурсора используют димарганец декакарбонил. В случае использования иных вышеупомянутых прекурсоров синтезируются порошки наночастиц оксидов марганца без придания им структуры монолитного аэрогеля. Предпочтительно для получения порошков наночастиц в качестве прекурсора использовать циклопентадиенил трикарбонил марганца.

Предпочтительно, чтобы массовое содержание металлоорганического прекурсора марганца составляло 0,1 – 5 мас. % от массы сверхкритического диоксида углерода. Нижняя граница массового содержания прекурсора определяется тем, что при меньших значениях количество получаемого материала будет слишком мало и процесс будет экономически неэффективным с точки зрения энергетических затрат на генерацию высокого давления и временных затрат на экспозицию. Верхняя граница массового содержания прекурсора определяется растворимостью прекурсора в сверхкритическом CO<sub>2</sub> и зависит от выбора конкретного прекурсора.

Температура и время термической обработки зависят от выбора конкретного прекурсора. Получаемая структура материала (порошки наночастиц или монолитный аэрогель на основе наночастиц) зависит от выбора конкретного прекурсора.

Предпочтительно проводить термическую обработку при температурах 100–250°C. Указанный диапазон температур обеспечивает разложение прекурсора и образование оксидов.

Предпочтительно проводить способ при плотности CO<sub>2</sub> 0,5–1,25 г/мл. Плотность CO<sub>2</sub> в реакторе при фиксированной температуре определяется давлением. Нижняя граница плотности определяется значением, при котором еще возможно полное растворение прекурсора в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. При более низких значениях плотности сверхкритического CO<sub>2</sub> полного растворения прекурсора при оптимальных нагрузках не происходит, что снижает эффективность процесса синтеза. Верхняя граница плотности определяется технологическими ограничениями установки, а именно:

плотность 1,25 г/мл достигается при давлениях, превышающих 2500 атм, что требует использования более дорогостоящих генераторов и реакторов высокого давления повышенной прочности. Поэтому использование таких высоких плотностей (давлений) является избыточным и экономически нецелесообразным.

5 Предпочтительно проводить способ при парциальном давлении чистого кислорода 1–10 атм. Нижняя граница давления определяется минимальным стехиометрическим количеством вещества чистого кислорода, необходимым для окисления всего количества вещества прекурсора. Верхняя граница давления определяется тем, что при дальнейшем увеличении парциального давления чистого кислорода растворимость прекурсора в смеси кислорода и  $\text{CO}_2$  будет снижаться, что приведёт к снижению эффективности синтеза.

Предпочтительно осуществлять термическую обработку в течение 2–24 ч.

Предпочтительно осуществлять декомпрессию реактора высокого давления со скоростью 1–10 атм/мин. При большей скорости декомпрессии возможно значительное возмущение однородности среды в реакторе, что может привести к нарушению однородности структуры получаемого материала, а, следовательно, к уменьшению его удельной поверхности. Более низкая скорость декомпрессии не является целесообразной с точки зрения временных затрат на синтез, поскольку не приводит к существенному изменению характеристик материала, но делает процесс более длительным. В рамках 15 указанного интервала скорости декомпрессии параметры получаемого материала не имеют существенных различий.

Изобретение также позволяет получать аэрогель оксида марганца, имеющий средний размер частиц, не превышающий 10 нм, удельную поверхность не ниже  $70 \text{ м}^2/\text{г}$  и плотность, не превышающую 7 мг/мл.

Краткое описание чертежей

Ни фиг. 1 схематически изображен одностадийный способ изготовления наночастиц оксида марганца в соответствии с изобретением.

1 – реактор высокого давления,

2 – молекулы кислорода,

30 3 – сверхкритический диоксид углерода ( $\text{СК CO}_2$ ),

4 – металлоорганический прекурсор марганца,

5 – раствор металлоорганического прекурсора марганца в  $\text{СК CO}_2$ ,

35 6 – наночастицы оксида марганца, стабилизированные в сверхкритическом диоксиде углерода.

На фиг. 2 представлено изображение микрофотографии просвечивающего электронного микроскопа монолитного аэрогеля оксида марганца.

Осуществление изобретения

40 В соответствии с изобретением в одностадийном способе изготовления наночастиц оксида марганца, проиллюстрированном на фиг. 1, металлоорганический прекурсор марганца (4) помещают в реактор высокого давления (1), который затем закрывают и наполняют смесью диоксида углерода (3) под высоким давлением и окислителя (2), после чего реактор высокого давления нагревают до температуры, превышающей температуру термического разложения металлоорганического прекурсора марганца.

45 Способ в соответствии с изобретением характеризуется тем, что металлоорганический прекурсор в процессе нагревания образует раствор (5) в  $\text{СК CO}_2$ . Металлоорганический прекурсор марганца в процессе термического разложения в сверхкритической среде образует наночастицы (6) оксида марганца, стабилизированные в растворе остатками

лиганда прекурсора, что приводит к созданию дисперсных наночастиц. В одном варианте осуществления изобретения с использованием циклопентадиенил трикарбонил марганца формируются отдельные наночастицы (порошки) со средними размерами до 50 нм и удельной поверхностью материала, превышающей  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ . В другом варианте осуществления изобретения с использованием димарганца декакарбонила формируется монолитный аэрогель на основе наночастиц (т.е. состоящий из наноразмерных зерен) со средними размерами до 10 нм и удельной поверхностью материала, превышающей  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ . На фиг. 2 представлено изображение микрофотографии просвечивающего электронного микроскопа для полученного в соответствии с изобретением монолитного аэрогеля оксида марганца. Видно, что аэрогель сформирован наночастицами (наноразмерными зернами).

Ниже приведены примеры, иллюстрирующие изобретение.

#### Пример 1

В качестве металлоорганического прекурсора марганца используют димарганец декакарбонил. В качестве реактора высокого давления используют реактор из нержавеющей стали с внутренним объемом 20 мл.

В реактор высокого давления помещают навеску металлоорганического прекурсора марганца весом 140 мг. Массовое содержание металлоорганического прекурсора марганца составляет 1,5 мас. % от массы сверхкритического диоксида углерода. Реактор высокого давления закрывают и с помощью баллона с чистым кислородом, снабженного редуктором, создают в нем давление чистого кислорода 10 атм. Реактор высокого давления нагревают до температуры  $40^\circ\text{C}$ . С помощью баллона с  $\text{CO}_2$  и генератора высокого давления создают в реакторе давление  $\text{CO}_2$  90 атм, что соответствует плотности  $0,51 \text{ г/мл}$ . Реактор высокого давления затем помещают в термостат при температуре  $140^\circ\text{C}$  и выдерживают в нем 10 часов. Реактор высокого давления затем охлаждают до  $40^\circ\text{C}$  и производят его медленную декомпрессию со скоростью 5 атм/мин.

Полученный в результате монолитный аэрогель на основе наночастиц оксида марганца состоит из частиц (зерен) размером менее 10 нм (фиг. 2.). При этом полученный монолитный аэрогель на основе наночастиц оксида марганца имеет удельную площадь поверхности  $125 \text{ м}^2/\text{г}$  и плотность 2 мг/мл.

#### Пример 2

Пример осуществляют в условиях примера 1. Берут навеску металлоорганического прекурсора марганца весом 280 мг. Массовое содержание металлоорганического прекурсора марганца составляет 3 мас. % от массы сверхкритического диоксида углерода.

Полученный в результате монолитный аэрогель на основе наночастиц оксида марганца состоит из частиц размером менее 10 нм. При этом полученный аэрогель на основе наночастиц оксида марганца имеет удельную площадь поверхности  $70 \text{ м}^2/\text{г}$  и плотность 7 мг/мл.

#### Пример 3

В условиях примера 1 с помощью баллона с  $\text{CO}_2$  и генератора высокого давления создают в реакторе давление  $\text{CO}_2$  160 атм, что соответствует плотности  $0,8 \text{ г/мл}$ . Полученный в результате монолитный аэрогель на основе наночастиц оксида марганца состоит из частиц размером менее 10 нм. При этом полученный аэрогель на основе

наночастиц оксида марганца имеет удельную площадь поверхности  $120 \text{ м}^2/\text{г}$  и плотность  $2 \text{ мг}/\text{мл}$ .

#### Пример 4

В качестве металлоорганического прекурсора марганца используют димарганец декакарбонил. В качестве реактора высокого давления используют реактор из нержавеющей стали с внутренним объемом  $20 \text{ мл}$ .

В реактор высокого давления помещают навеску металлоорганического прекурсора марганца весом  $10 \text{ мг}$ . Массовое содержание металлоорганического прекурсора марганца составляет  $0,1 \text{ мас. \%}$  от массы сверхкритического диоксида углерода. Реактор высокого давления закрывают и с помощью баллона с чистым кислородом, снабженного редуктором, создают в нем давление чистого кислорода  $1 \text{ атм}$ . Реактор высокого давления нагревают до температуры  $40^\circ\text{C}$ . С помощью баллона с  $\text{CO}_2$  и генератора высокого давления создают в реакторе давление  $\text{CO}_2$   $90 \text{ атм}$ , что соответствует плотности  $0,51 \text{ г}/\text{мл}$ . Реактор высокого давления затем помещают в термостат при температуре  $100^\circ\text{C}$  и выдерживают в нем  $24 \text{ часа}$ . Реактор высокого давления затем охлаждают до  $40^\circ\text{C}$  и производят его медленную декомпрессию со скоростью  $5 \text{ атм}/\text{мин}$ .

Полученный в результате монолитный аэрогель на основе наночастиц оксида марганца состоит из частиц размером менее  $10 \text{ нм}$ . При этом полученный аэрогель на основе наночастиц оксида марганца имеет удельную площадь поверхности  $120 \text{ м}^2/\text{г}$  и плотность  $1,5 \text{ мг}/\text{мл}$ .

#### Пример 5

В качестве металлоорганического прекурсора марганца берут циклопентадиенил трикарбонил марганец. В реактор из нержавеющей стали объемом  $20 \text{ мл}$  помещают навеску металлоорганического прекурсора марганца весом  $140 \text{ мг}$ . Массовое содержание металлоорганического прекурсора марганца составляет  $1,5 \text{ мас. \%}$  от массы сверхкритического диоксида углерода. Создают в реакторе давление чистого кислорода  $10 \text{ атм}$ . Реактор высокого давления нагревают до температуры  $40^\circ\text{C}$ . С помощью баллона с  $\text{CO}_2$  и генератора высокого давления создают в реакторе давление  $\text{CO}_2$   $90 \text{ атм}$ , что соответствует плотности  $0,51 \text{ г}/\text{мл}$ . Реактор высокого давления затем помещают в термостат при температуре  $220^\circ\text{C}$  и выдерживают в нем  $24 \text{ часа}$ . Реактор высокого давления затем охлаждают до  $40^\circ\text{C}$  и производят его медленную декомпрессию со скоростью  $5 \text{ атм}/\text{мин}$ .

Полученные в результате отдельные наночастицы оксида марганца не формируют монолитного аэрогеля и, будучи в форме порошка, имеют средний размер менее  $45 \text{ нм}$ .

При этом полученный порошок имеет удельную площадь поверхности  $55 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### Пример 6

В условиях примера 5 реактор высокого давления помещают в термостат при температуре  $220^\circ\text{C}$  и выдерживают в нем  $2 \text{ часа}$ .

Полученные в результате отдельные наночастицы оксида марганца не формируют монолитного аэрогеля и, будучи в форме порошка, имеют средний размер менее  $70 \text{ нм}$ .

При этом полученный порошок имеет удельную площадь поверхности  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### Пример 7

В качестве металлоорганического прекурсора марганца берут циклопентадиенил

трикарбонил марганец. В реактор из нержавеющей стали объемом 20 мл помещают навеску металлорганического прекурсора весом 1200 мг. Массовое содержание металлорганического прекурсора марганца составляет 5 мас. % от массы сверхкритического диоксида углерода.

5 Создают в реакторе давление чистого кислорода 10 атм. Реактор высокого давления нагревают до температуры 40°C. С помощью баллона с CO<sub>2</sub> и генератора высокого давления создают в реакторе давление CO<sub>2</sub> 2300 атм, что соответствует плотности 1,25 г/мл. Реактор высокого давления затем помещают в термостат при температуре 220°C  
10 и выдерживают в нем 24 часа. Реактор высокого давления затем охлаждают до 40°C и производят его медленную декомпрессию со скоростью 10 атм/мин.

Полученные в результате наночастицы оксида марганца не формируют монолитного аэрогеля и, будучи в форме порошка, имеют средний размер менее 50 нм. При этом  
15 полученный порошок имеет удельную площадь поверхности 40 м<sup>2</sup>/г.

#### Пример 8

В условиях примера 5 в качестве металлорганического прекурсора марганца берут три(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанато) марганец. Берут навеску металлорганического прекурсора весом 200 мг. Массовое содержание металлорганического прекурсора  
20 марганца в этом примере составит 2 мас. % от массы сверхкритического диоксида углерода. Полученные наночастицы оксида марганца не формируют монолитного аэрогеля и, будучи в форме порошка, имеют средний размер, не превышающий 20 нм. При этом полученный порошок имеет удельную площадь поверхности 60 м<sup>2</sup>/г.

#### Пример 9

25 В условиях примера 1 в качестве металлорганического прекурсора марганца берут три(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанато) марганец. Берут навеску металлорганического прекурсора весом 500 мг. Массовое содержание металлорганического прекурсора марганца в этом примере составляет 5 мас. % от массы сверхкритического диоксида углерода.

30 Полученные наночастицы оксида марганца не формируют монолитного аэрогеля и, будучи в форме порошка, имеют средний размер, не превышающий 100 нм. При этом полученный порошок имеет удельную площадь поверхности 15 м<sup>2</sup>/г.

#### Пример 10

35 В качестве металлорганического прекурсора марганца берут ацетилацетонат марганца. В реактор из нержавеющей стали объемом 20 мл помещают навеску металлорганического прекурсора весом 200 мг. Массовое содержание металлорганического прекурсора марганца составляет 2 мас. % от массы сверхкритического диоксида углерода.

40 Создают в реакторе давление чистого кислорода 10 атм. Реактор высокого давления нагревают до температуры 40°C. С помощью баллона с CO<sub>2</sub> и генератора высокого давления создают в реакторе давление CO<sub>2</sub> 90 атм, что соответствует плотности 0,51 г/мл. Реактор высокого давления затем помещают в термостат при температуре 200°C  
45 и выдерживают в нем 24 часа. Реактор высокого давления затем охлаждают до 40°C и производят его медленную декомпрессию со скоростью 5 атм/мин.

Полученные в результате отдельные наночастицы оксида марганца не формируют монолитного аэрогеля и, будучи в форме порошка, имеют средний размер менее 60 нм.

При этом полученный порошок имеет удельную площадь поверхности  $35 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### Пример А

В условиях примера 1 декомпрессию реактора высокого давления производят со скоростью  $15 \text{ атм}/\text{мин}$ . В результате излишне быстрой декомпрессии, скорость которой превышает верхнюю границу предпочтительного диапазона, получают аэрогель на основе наночастиц оксида марганца, не в виде монолита а в виде отдельных фрагментов частично деструктировавшего аэрогеля.

#### Пример В

В условиях примера 1 в реактор из нержавеющей стали объемом  $20 \text{ мл}$  помещают навеску металлорганического прекурсора весом  $5 \text{ мг}$ . Массовое содержание металлорганического прекурсора марганца составляет  $0,05 \text{ мас. \%}$  от массы сверхкритического диоксида углерода. Такая загрузка меньше, чем нижняя граница предпочтительного оптимального диапазона. После синтеза из реактора удается извлечь малое количество материала в сравнении с исходной загрузкой из-за значительных потерь при декомпрессии в силу исходно малых количеств прекурсора в реакторе.

#### Пример С

В условиях примера 5 создают в реакторе давление чистого кислорода  $0,1 \text{ атм}$ . Такое количество окислителя меньше, чем нижняя граница предпочтительного оптимального диапазона. В результате недостатка окислителя получают плохо организованные наночастицы оксидов марганца со значительными количествами остаточных органических лигандов. Эти остаточные загрязнения подавляют каталитическую активность материала.

Как следует из сравнительных примеров А - С осуществление способа в сверхкритическом диоксиде углерода в присутствии в качестве окислителя чистого кислорода позволяет получать наночастицы оксида марганца в виде порошка или аэрогеля простым одностадийным способом. Однако при осуществлении способа в предпочтительных условиях, продемонстрированных в примерах 1-10 можно получать порошки или аэрогели не только простым одностадийным способом, но и обеспечить требуемые средний размер частиц и удельную поверхность.

### (57) Формула изобретения

1. Способ изготовления наночастиц оксида марганца, включающий растворение металлорганического прекурсора марганца в растворителе и его последующее термическое разложение, отличающийся тем, что растворение металлорганического прекурсора марганца осуществляют в сверхкритическом диоксиде углерода в реакторе высокого давления в присутствии в качестве окислителя чистого кислорода, термическое разложение осуществляют при температуре, превышающей температуру разложения металлорганического прекурсора марганца, и затем проводят декомпрессию реактора, при этом получаемые наночастицы оксида марганца находятся в форме порошка или аэрогеля.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве металлоорганического прекурсора марганца используют металлорганические соединения марганца, растворимые в сверхкритическом диоксиде углерода.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что в качестве металлорганического прекурсора марганца используют ацетилацетонат марганца, три(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептанато) марганец или циклопентадиенил трикарбонил марганца, предпочтительно циклопентадиенил трикарбонил марганца, при этом наночастицы оксида марганца находятся в форме порошка.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве металлорганического прекурсора марганца используют димарганец декакарбонил, при этом наночастицы оксида марганца находятся в форме аэрогеля.

5. Способ по любому из пп. 1–4, отличающийся тем, что плотность сверхкритического диоксида углерода составляет 0,5–1,25 г/мл.

6. Способ по любому из пп. 1–5, отличающийся тем, что массовое содержание металлорганического прекурсора марганца составляет 0,1–5 мас. % от массы сверхкритического диоксида углерода.

7. Способ по любому из пп. 1–6, отличающийся тем, что парциальное давление чистого кислорода составляет 1–10 атм.

8. Способ по любому из пп. 1–7, отличающийся тем, что термическое разложение раствора металлорганического прекурсора марганца в сверхкритическом диоксиде углерода проводят при температуре 100–250°C.

9. Способ по любому из пп. 1–8, отличающийся тем, что термическое разложение раствора металлорганического прекурсора марганца в сверхкритическом диоксиде углерода проводят в течение 2–24 ч.

10. Способ по любому из пп. 1–9, отличающийся тем, что декомпрессию реактора высокого давления проводят со скоростью 1–10 атм/мин.

11. Аэрогель оксида марганца, полученный способом по любому из пп. 4–9, имеющий средний размер частиц, не превышающий 10 нм, удельную поверхность не ниже 70 м<sup>2</sup>/г и плотность, не превышающую 7 мг/мл.

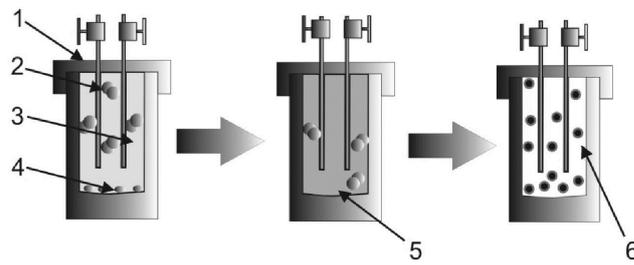
25

30

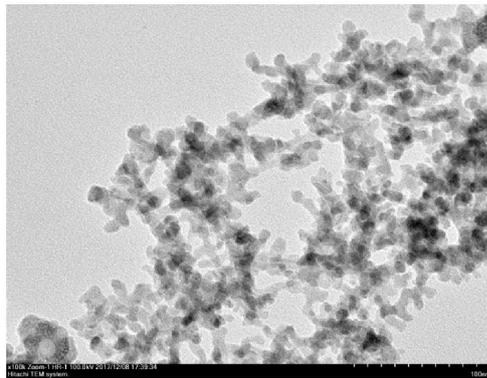
35

40

45



Фиг. 1. Схема проведения одностадийного способа получения наночастиц оксида марганца и аэрогелей на их основе в соответствии с изобретением



Фиг. 2. Изображение просвечивающего электронного микроскопа полученного в соответствии с изобретением аэрогеля оксида марганца