

DOI: 10.15593/2224-9400/2016.3.07

УДК 54.052

С.Н. Иванченко, В.З. ПойловПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ
ПИРОГЕННОГО АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ МАРГАНЦЕВОЙ СУСПЕНЗИИ**

На сегодняшний день производство оксидно-полупроводниковых конденсаторов приобретает все большие масштабы, что вызывает необходимость оптимизации технологических процессов.

Одной из ключевых стадий производства танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов является формирование катодного покрытия из диоксида марганца.

Эта стадия складывается из многократных повторений циклов пропитки пористого танталового анода в растворах азотнокислого марганца при возрастании их концентрации и последующего пиролитического разложения при температуре 230–270 °С. На последней стадии процесса с целью максимального прироста габаритных размеров секции конденсаторов в качестве пропиточной массы используют марганцевую суспензию, в состав которой входит расплав тетрагидрата нитрата марганца, коллоидный порошок диоксида марганца и пирогенный аморфный диоксид кремния. Наличие диоксида кремния необходимо для поддержания высокой вязкости суспензии и удерживания частиц двуокиси марганца во взвешенном состоянии.

В настоящее время на подобных производствах используют импортный материал – аэросил А-200 (производства немецкой фирмы Degussa). Однако в связи со сбоем поставок и ростом закупочных цен возникла необходимость поиска отечественных производителей пирогенного аморфного диоксида кремния, обладающего свойствами, аналогичными импортному аэросилу А-200.

В статье описаны результаты теоретического и практического анализа принципиальной возможности использования пирогенного аморфного диоксида кремния российского производства: приведены результаты маркетингового исследования отечественного рынка кремнийсодержащих материалов, предложены аналоги аэросила А-200 с наиболее близкими характеристиками, проанализировано качество суспензии на основе предложенных аналогов, а также электрические и массогабаритные размеры секций танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Ключевые слова: оксидно-полупроводниковые конденсаторы, пирогенный аморфный диоксид кремния, катодное покрытие, пропиточные растворы, суспензия, емкость конденсатора.

S.N. Ivanchenko, V.Z. Pojlov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

RESEARCH OF THE POSSIBILITY OF IMPORT SUBSTITUTION OF PYROGENIC AMORPHOUS SILICA IN PREPARATION OF MANGANESE SUSPENSION

To date, the production of oxide-semiconductor capacitors is becoming a large scale, which makes it necessary to optimize processes.

One of the key processes for the production of oxide-semiconductor capacitors is the forming of cathode coating of manganese dioxide.

This step consists of multiple repetitions of cycles of impregnating a porous tantalum anode in manganese nitrate solutions with increasing concentration and subsequent pyrolytic decomposition at a temperature of 230-270 °C. At the last stage of the process to maximize the growth of the overall dimensions of the sections of capacitors used as impregnating masses manganese suspension, which includes melt of manganese nitrate tetrahydrate, colloidal manganese dioxide powder and fumed amorphous silica. The presence of silica is necessary to maintain a high viscosity slurry and retention of manganese dioxide particles in suspension.

Currently, these industries use imported material - Aerosil A-200 (German company «Degussa»). However, due to failure of supply and increased purchase price was necessary to import this material, which has properties similar import aerosil A- 200.

The article describes the results of a research of the possibility in principle of import substitution pyrogenic amorphous silica analogs of the material of domestic production, analyze the quality of the suspension on the basis of the proposed analog and power and size dimensions of the sections of capacitors.

Keywords: *oxide-semiconductor capacitors, pyrogenic amorphous silica cathode coating, impregnating solutions, suspensions, capacitance of the capacitor.*

Анализ свойств образцов пирогенного аморфного диоксида кремния

Для набора толщины слоя на стадии формирования катодного покрытия диоксида марганца при производстве танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов используется марганцевая суспен-

зия [1]. В ее состав входит расплав тетрагидрата нитрата марганца, порошок диоксида марганца, а также синтетический аморфный диоксид кремния. Добавка SiO_2 вводится для обеспечения высокой вязкости суспензии. В жидких композициях введение микронизированного порошка пирогенного диоксида кремния препятствует расслоению и оседанию твердой фазы, стабилизируя таким образом систему. Достаточно даже небольших количеств SiO_2 (до 0,5 мас. %) для предотвращения седиментации твердых частиц в суспензии¹. Также при введении его в суспензию достигается эффект значительного упрочнения пленки покрытия, адгезии к нанесенной поверхности, уменьшения скорости старения покрытия.

На данный момент для этих целей при нанесении катодной обкладки при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов используют аэросил А-200 производства немецкой фирмы Degussa. В связи с возникшими проблемами приобретения аэросила А-200 практический интерес представляет поиск возможностей использования отечественных аналогов данного материала. Маркетинговые исследования отечественного рынка кремнийсодержащих материалов выявили российских производителей синтетического аморфного диоксида кремния: SiO_2 марки «Ковелос» 35/01Т (ООО «Экокремний») и «Полисорб МП» – аналогов используемого в производстве. Для анализа возможности применения данных материалов на производстве были проведены исследования свойств образцов SiO_2 , приготовленных на их основе вариантов марганцевой суспензии, а также произведенных при использовании исследуемых материалов секций конденсаторов.

Следует отметить, что между исследуемыми материалами имеется принципиальное различие с точки зрения способа их производства и, как следствие, их свойств. Аэросил А-200 производства немецкой фирмы Degussa – коллоидный диоксид кремния (SiO_2), очень легкий микронизированный порошок с выраженными адсорбционными свойствами. Его получают взаимодействием газообразного четыреххлористого кремния с парами воды: тетрахлорид кремния испаряют, потоком транспортирующего воздуха пары воды подают в горелку, где проводят парофазный гидролиз SiCl_4 в водородовоздушном пламени при температуре 1150–1200 °С. Из продуктов реакции выделяют аэросил.

¹ ГОСТ 14922–77 (Аэросил. Технические условия): утв. Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.04.77 № 963.

Характеристики получаемого по описанной технологии аэросила А-200 приведены в табл. 1.

Аналогично, термическим методом, получают синтетический аморфный диоксид кремния «Полисорб МП»: путем окисления кремния в атмосфере кислорода при температуре 400–500 °С. Свойства данного материала представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства образцов синтетического аморфного диоксида кремния

Параметр	Аэросил А-200	«Ковелос» 35/01Т	«Полисорб МП»
Массовая доля диоксида кремния (в сухом остатке), %	99,8	98,0	99,9
Массовая доля воды, %	1,5	1,5	1,5
Массовая доля растворимого железа, %	0,003	0,08	0,004
Массовая доля сульфатов, %	–	1–2	0,02
Площадь удельной поверхности, м ² /г	200 ± 25	350 ± 50	200 ± 25
рН (4%-ной суспензии)	3,5–4,5	6–10	3,5–5
Содержание окиси алюминия, %	0,05	0,09	0,0004
Насыпная плотность, г/л	–	82	44

Синтетический аморфный диоксид кремния марки «Ковелос» 35/01Т получают путем взаимодействия водного раствора кремнийсодержащего сырья с водным раствором подкислителя и последующего выделения и высушивания готового продукта. При этом раствор кремнийсодержащего сырья получают путем добавления в профильтрованную воду силиката натрия с силикатным модулем 2,8–3,7 при тщательном перемешивании, подогреве до 100 °С и поддержании плотности раствора не менее 1,09 г/см³, водный раствор подкислителя получают путем добавления в очищенную деионизованную воду подкислителя при тщательном перемешивании и поддержании плотности раствора не менее 1,02 г/см³, а выделение и высушивание готового продукта производят путем резкого снижения давления в среде геля, образованного при взаимодействии водного раствора кремнийсодержащего сырья с водным раствором подкислителя, после предварительного созревания геля в течение не менее 20 мин [2]. Свойства получаемого

мого описанным способом синтетического аморфного диоксида кремния марки «Ковелос» 35/01Т представлены в табл. 1.

Как видно из анализа способов производства и свойств образцов синтетического аморфного диоксида кремния, исследуемые материалы имеют ряд принципиальных отличий как по содержанию основного вещества и примесей, так и по адсорбционным характеристикам. Выполнен анализ возможного влияния этих отличий на гелеобразующую способность SiO_2 . С этой целью были приготовлены три образца суспензии, в состав которых входили расплав тетрагидрата нитрата марганца, порошок диоксида марганца, аэросил А-200 в первом варианте, «Ковелос» 35/01Т – во втором и «Полисорб МП» – в третьем. Для сравнения качества трех вариантов суспензии определены вязкость и плотность образцов (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики образцов суспензии, приготовленных на основе аэросила А-200, «Ковелос» 35/01 Т и «Полисорб МП»

Параметр	Марганцевая суспензия с добавкой аэросила А-200	Марганцевая суспензия с добавкой «Ковелос» 35/01 Т	Марганцевая суспензия с добавкой «Полисорб МП»
Плотность, г/см ³	2,46	2,45	2,46
Вязкость, Па·с	590	560	596

Как видно из табл. 2, рассматриваемые варианты суспензии обладают близкими значениями плотности, что закономерно в связи с тем, что для их приготовления использовали идентичные массы расплава тетрагидрата нитрата марганца и диоксида марганца. Пирогенный аморфный диоксид кремния вносит незначительный вклад в показатель плотности суспензии, в отличие от ее вязкости. Марганцевая суспензия, приготовленная с использованием SiO_2 , производства ООО «Экокремний» обладает меньшей вязкостью. Это может повлечь за собой малый прирост толщины слоя катодного покрытия оксидно-полупроводниковых конденсаторов и, как следствие, недостаточную реализацию анодной емкости, малое сопротивление катодного покрытия конденсатора, повышенные значения токов утечки [3–7].

Исследование влияния состава марганцевой суспензии на характеристики секций

Для анализа влияния состава марганцевой суспензии на массогабаритные и электрические характеристики изготовили партию танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов серии К53-68 номиналом $10 \text{ В} \times 100 \text{ мкФ}$. Согласно регламенту технологии производства конденсаторов были напрессованы и спечены пористые танталовые аноды плотностью $5,3 \text{ г/см}^3$, после чего был сформирован слой диэлектрика пентаоксида тантала.

Перед нанесением катодного покрытия диоксида марганца изготовленные аноды разделили на три варианта:

1) с нанесением марганцевой суспензии, в состав которой входит аэросил А-200 (1-й вариант);

2) с нанесением марганцевой суспензии, в состав которой входит синтетический аморфный диоксид кремния марки «Ковелос» 35/01Т (2-й вариант);

3) с нанесением марганцевой суспензии, в состав которой входит синтетический аморфный диоксид кремния марки «Полисорб МП» (3-й вариант).

Формирование катодной обкладки конденсатора осуществляли путем многократных повторений процессов пропитки пористых танталовых анодов в растворах нитрата марганца различных концентраций с последующим пиролитическим разложением. На конечной стадии операции с целью набора толщины слоя полупроводника [8] производили пропитку в марганцевой суспензии повышенной плотности и ее разложение при повышенной температуре. Далее наносили контактные слои углерода и серебрянных чернил.

После произведенных манипуляций измерили электрические параметры секций и их габаритные размеры. По изменению габаритных размеров секции судят об адгезионных свойствах суспензии. Данные измерений представлены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, прирост высоты секции для 2-го варианта находится на грани нормы. Причиной этому является более низкая вязкость суспензии, приготовленной на основе синтетического аморфного диоксида кремния марки «Ковелос» 35/01Т. Это обстоятельство привело к стеканию капли марганцевой суспензии, что вызвало уменьшение прироста толщины по боковым граням секции и увеличение высоты секции L . Наиболее близкими значениями массо-

габаритных параметров обладают секции, изготовленные по 1-му и 3-му вариантам (с нанесением марганцевой суспензии, в состав которой входит аэросил А-200 и «Полисорб МП»).

Таблица 3

Параметры секций

Вариант изготовления	Изменение габаритных размеров			Электрические параметры секций			
	L , мм	B , мм	H , мм	C , мкФ	$\operatorname{tg} \delta$, %	$I_{\text{утечки}}$, мкА	R , Ом
Норма	Не более 0,15	Не менее 0,20	Не менее 0,20	100±10	10	80	0,66
1	0,11	0,35	0,33	99,5	2,5	5,7	0,34
2	0,15	0,26	0,27	99,1	2,9	1,9	0,38
3	0,12	0,34	0,29	99,5	1,8	8,6	0,17

Что касается электрических параметров секций, они находятся на одном уровне для всех вариантов изготовления и соответствуют требованиям отраслевого стандарта. Кроме того, значение токов утечки для секций 2-го варианта производства почти на треть ниже, чем для стандартного с использованием аэросила А-200, несмотря на прогнозы увеличения этого параметра в связи с наличием большего количества примесей в синтетическом аморфном диоксиде кремния марки «Ковелос» 35/01Т [9]. Секции конденсаторов, изготовленные с применением диоксида кремния «Полисорб МП», в свою очередь, обладают вдвое меньшим сопротивлением по сравнению с другими образцами.

Выводы

На основе проведенных исследований установлены возможность и целесообразность применения отечественных аналогов пирогенного аморфного диоксида кремния для приготовления марганцевой суспензии в технологии получения катодной обкладки из диоксида марганца оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Несмотря на существенные отличия способов производства изученных образцов, параметров качества, как исследованных порошков диоксида кремния, так и изготовленных на их основе суспензий, электрические характеристики и выход оксидно-полупроводниковых конденсаторов, изготовленных по предложенному методу, соответствуют установленным в отрасли нормам и требованиям потребителей.

Пирогенный аморфный диоксид кремния «Полисорб МП» имеет большее сходство с импортным аэросилом как по способу производства, так и по свойствам суспензии и секций, а также обладает высокой чистотой, что делает его более привлекательным аналогом. Рекомендовано использовать микронизированный порошок аморфного диоксида кремния «Полисорб МП» при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов вместо аэросила А-200.

Список литературы

1. Пат. 2420454 Рос. Федерация, МКИ C01B33/18, B82B3/00. Способ получения нанодispersного кремнезема / С.Л. Лось. – № 2009147373/05; заявл. 22.12.2009; опубл. 10.06.2011.
2. Пат. 99123785 Рос. Федерация, МПК C01G45/00. Способ получения манганита металла / Михалева Е.В., Васильев В.Г., Слободин Б.В., Носов А.П. (Россия); опубл. 27.09.2001.
3. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 378 с.
4. Уэллс А. Структурная неорганическая химия / пер. с англ. В.А. Долгих. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – 207 с.
5. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 2. – 625 с.
6. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Химия, 1964. – 399 с.
7. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 399 с.
8. Старостин А.Г., Федотова О.А. Особенности получения покрытия диоксида марганца методом термолиза на танталовом аноде конденсатора [Электронный ресурс] // Инженерный вестник Дона. – 2014. – № 1. – URL: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1728>.
9. Ренне В.Т. Электрические конденсаторы. – Л.: Энергия, 1969. – 502 с.

References

1. Los S.L. Sposob polucheniya nanodispersnogo kremnezema [A method of nanosized silica producing]. Patent No. 2420454 RF. 2011.
2. Mikhaleva E.V., Vasil'ev V.G., Slobodin B.V., Nosov A.P. Sposob polucheniya manganita metalla [Aerosil. Specifications]. Patent No. 99123785 RF. 2001.

3. Ripan R., Chetyanu I. Neorganicheskaya khimiya [Inorganic chemistry]. Moscow: Mir, 1972. Vol. 2. 378 p.
4. Wells A. Strukturnaya neorganicheskaya khimiya [Structure inorganic chemistry]. Moscow: Mir, 1987. Vol. 2. 207 p.
5. Khimicheskaya entsiklopediya [Chemical encyclopedia]. Ed. by I.L. Knunyants. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya, 1988. Vol. 2. 625 p.
6. Glinka N.L. Obshchaya khimiya [General chemistry]. Moscow: Chemistry, 1964. 399 p.
7. Lidin R.A. Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv [Chemical properties of inorganic matters]. Moscow: Khimiya, 2000. 399 p.
8. Starostin A.G., Fedotova O.A. Osobennosti polucheniya pokrytiya dioksida margantsa metodom termoliza na tantalovom anode kondensatora [Features of obtaining manganese dioxide by method thermolysis on the tantalum anode of condenser]. *Inzhenernyj vestnik*, 2014, no. 1, available at: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1728>.
9. Renne V.T. Elektricheskie kondensatory [Electrical capacitors]. Saint-Petersburg: Energiya, 1969. 502 p.

Получено 7.09.2016

Об авторах

Иванченко Светлана Николаевна (Пермь, Россия) – аспирант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: iv-svetlana92@mail.ru).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).

About the authors

Svetlana N. Ivanchenko (Perm, Russian Federation) – Postgraduate student, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: iv-svetlana92@mail.ru).

Vladimir Z. Pojlov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical sciences, Professor, Head of Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).