

УДК 54.7642, 66.10167

**Ф.С. Иванченко, С.Н. Федонина,
А.Г. Старостин, В.З. Пойлов**

Пермский национальный исследовательский политехнический
университет, Пермь, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО КАТОДНОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ДИОКСИДА МАРГАНЦА

На сегодняшний день конденсаторы являются одним из самых массовых компонентов радиоэлектронной аппаратуры, а конденсаторостроение – незаменимой отраслью промышленности. В России насчитывается несколько десятков заводов, производящих конденсаторы. Одним из основных продуктов производства являются оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы.

Данные конденсаторы состоят из двух обкладок: танталовый анод и катод в виде покрытия диоксида марганца, разделенные диэлектриком – пентаоксидом тантала. На качество конденсаторов и их электрические характеристики в большей степени влияет режим нанесения покрытия диоксида марганца, которое осуществляется путем многократного повторения процесса пропитки пористого танталового анода и пиролитического разложения азотнокислого марганца при температуре 240–260 °С.

Известно, что наилучшими электрическими характеристиками обладает кристаллический диоксид марганца γ -формы. Кроме того, большое влияние на электрические свойства конденсаторов оказывает морфология покрытия диоксида марганца: оно должно быть ровным, без вздутий и значительных трещин, должно иметь микропористую структуру. Исходя из этого появилась необходимость исследования условий получения MnO_2 с заданной поверхностью и кристаллической структурой. Качество полученного покрытия оценивалось по снимкам, сделанным с помощью оптического микроскопа Axio Imager фирмы Karl Zeiss, а фазовый состав определялся методом рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: нитрат марганца, диоксид марганца, пиролитическое разложение, двухстадийная обработка, качество катодного покрытия, морфология, танталовый анод.

**F.S. Ivanchenko, S.N. Fedonina,
A.G. Starostin, V.Z. Poilov**

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

OBTAINING HIGH-QUALITY CATHODE COATING OF MANGANESE DIOXIDE

To date, the capacitors are one of the most popular components of electronic equipment and production of capacitors is an essential branch of industry. In Russia, there are dozens of factories producing capacitors. One of the main products produced are oxide – semiconductor tantalum capacitors.

These capacitors comprise two electrodes: an tantalum anode and a cathode cover of manganese dioxide, separated by an insulator – tantalum pentoxide. Quality and electrical characteristics are heavily influenced by mode coating of manganese dioxide, which is carried out by multiple stages of impregnation and pyrolysis of manganese nitrate at a temperature of 240–260 °C.

It is known that the best electrical characteristics of the manganese dioxide has a crystalline form of γ . In addition, a great influence on the electrical properties of capacitors has morphology of the coating of manganese dioxide: it should be smooth without significant blisters and cracks, must have a microporous structure. That's way, it is necessary to explore the conditions of mode the coating of manganese dioxide with a given surface and the crystal structure. The quality of the coatings was evaluated from the images taken with an optical microscope "Axio Imager" company "Karl Zeiss", and the phase composition was determined by X-ray analysis.

Keywords: *manganese nitrate, manganese dioxide, thermal expansion, two studio processing, quality of the cathode coating, morphology, tantalum anode.*

Были проведены эксперименты, направленные на определение влияния условий одно- и двухстадийной технологии разложения нитрата марганца и введения в печь пиролиза насыщенных паров H_2O , HNO_3 , H_2O_2 на морфологию и фазовый состав получаемого покрытия.

В процессе исследования анализировалось наличие и вид дефектов на поверхности покрытия диоксида марганца. При этом отрицательное влияние на качество покрытия оказывают трещины и вздутия,

наличие которых ведет к пробоям конденсаторов. Таким образом, целью экспериментов являлось определение условий получения ровной и однородной поверхности покрытия диоксида марганца.

Изучение влияния условий одностадийной термической обработки на качество покрытия диоксида марганца

Первая серия опытов состояла в получении покрытия оксида марганца (IV) на танталовых пластинках при различных условиях (пары воды, азотной кислоты, без воздействия окислителей), в условиях одностадийной термической обработки нитрата марганца в муфельной печи¹.

В первом эксперименте был использован раствор азотнокислого марганца с концентрацией 27 %. Термическое разложение проводили на танталовой пластинке в муфельной печи при температуре 250 °С в течение 30 мин без подачи дополнительных окислителей в парогазовую среду и предварительного воздействия на прекурсор. Охлаждение образца осуществляли при комнатной температуре 25,4 °С.

Покровие MnO_2 , полученное в результате эксперимента, полностью рентгенаморфно, морфология отмечена большим числом локальных вздутий на поверхности (рис. 1, а).

В ходе второго эксперимента танталовую пластинку с нанесенным 62,37%-ным раствором нитрата марганца обрабатывали при 250 °С в течение 30 мин в атмосфере насыщенного водяного пара. Пиролиз проводили в трубчатой печи с пароперегревателем и системой подачи пара. Охлаждение образца проводили при комнатной температуре 25,4 °С.

На рис. 1, б видно, что покрытие неровное, имеется большое количество вздутий и впадин. Из данных расшифровки рентгенограммы покрытия установлено, что при описанных условиях формируется соединение Mn_2O_3 . Это является отрицательным фактором для качества катодного покрытия.

¹ Способ получения катодной обкладки оксидно-полупроводникового конденсатора: пат. 2284070 Рос. Федерация, МКИ H01G9/052, H01G4/10 / Ю.А. Калинин, Л.Н. Цыплакова; ОАО «Электонд». № 2005100286/09; заявл. 11.01.2005; опубл. 20.09.2006.

Способ получения переходного катодного слоя в оксидно-полупроводниковых конденсаторах: пат. 2290709 Рос. Федерация, МКИ H01G9/032, H01G9/052 / В.И. Бочарова, Л.Н. Цыплакова, В.Н. Кыров, А.В. Степанов, В.П. Лебедев; ОАО «Электонд». № 2005109737/09; заявл. 04.04.2005; опубл. 10.09.2006.

Также были проведены эксперименты по пиролизу раствора нитрата марганца с концентрацией 62,37 % при 250 °С в течение 30 мин аналогично предыдущему эксперименту, с тем отличием, что на стадии охлаждения образца поддерживали различные скорости охлаждения²:

1. Медленное охлаждение в печи при подаче пара воздуходувкой через печь. Полученное покрытие имеет губчатую поверхность с множеством пор размером до 200 нм (см. рис. 1, а). Расшифровка рентгенограммы покрытия показала наличие MnO_2 со структурой актенскита и наличие Mn_2O_3 со структурой биксбиита. Актенскит, или $\varepsilon-MnO_2$, является неупорядоченной смесью кристаллитов $\gamma-MnO_2$ ³.

2. Охлаждение на воздухе при комнатной температуре 25 °С. Из анализа рис. 1, б видно, что при охлаждении образца в условиях комнатной температуры покрытие приобрело микропористую структуру по всей поверхности с размером пор ~20 нм. Расшифровка рентгенограммы покрытия показала, что это MnO_2 со структурой актенскита.

3. Скоростное охлаждение образца при температуре 1,8 °С. При скоростном охлаждении на покрытии не обнаружено микропор (рис. 1, в). Согласно рентгенофазовому анализу покрытие имеет состав, аналогичный составу покрытия, полученного с медленным охлаждением MnO_2 (актенскит MnO_2 , биксбиит-С Mn_2O_3).

Образцы покрытий были проанализированы с помощью электронного микроскопа.

В третьем эксперименте был использован 10%-ный раствор нитрата марганца. Термическое разложение проходило в парах азотной кислоты на танталовой пластинке при температуре 250 °С в течение 30 мин. Охлаждение образца проводили при комнатной температуре [1, 2].

² Способ получения диоксида марганца: пат. 2172791 Рос. Федерация, МКИ С22В47/00, С22В3/04, С25В1/00, С01G45/02 / А.Н. Птицын, Л.И. Галкова, В.В. Ледвий, Б.В. Добышев; ОАО «Елизаветинский опытный завод». № 2000104158/02; заявл. 21.02.2000; опубл. 27.08.2001.

³ Способ получения диоксида марганца γ -модификации: пат. 2032620 Рос. Федерация, МКИ С01G45/02 / С.С. Марков, А.А. Красильников, В.С. Цветков, Н.Н. Ефремова; Гос. ин-т прикладной химии. № 4927779/26; заявл. 15.04.1991; опубл. 10.04.1995.

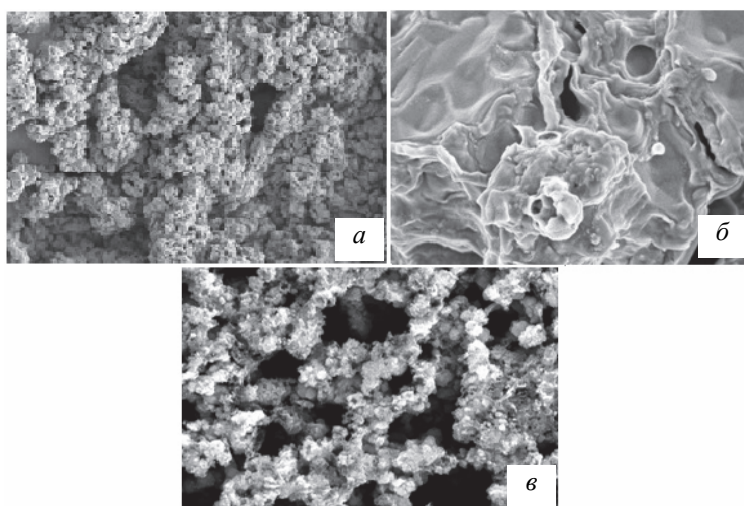


Рис. 1. Покрытие диоксида марганца, полученное при одностадийном пиролизе в парах воды (при увеличении $\times 5000$): *a* – медленное охлаждение; *б* – охлаждение при комнатной температуре; *в* – быстрое охлаждение

Расшифровка рентгенограммы показала, что полученное покрытие рентгеноаморфно. На рис. 2 видно, что покрытие шероховато, имеет неровные блестящие участки с трещинами.

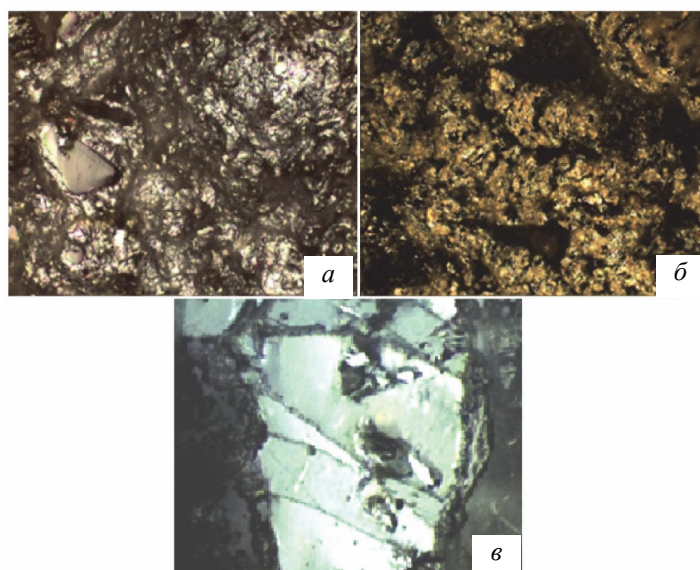


Рис. 2. Покрытие диоксида марганца, полученное при одностадийном пиролизе: *a* – без воздействия окислителей ($\times 50$); *б* – в парах воды ($\times 20$); *в* – в парах азотной кислоты ($\times 50$)

Изучение влияния условий двухстадийной термической обработки на качество покрытия диоксида марганца

Вторая серия опытов состояла в получении покрытия оксида марганца (IV) на танталовых пластинках при различных условиях (пары воды, пары азотной кислоты, пары перекиси водорода, воздух), в условиях двухстадийной термической обработки.

Первый опыт заключался в двухстадийном разложении $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ при пиролизе в печи без дополнительной обработки газовой средой. Процесс пиролиза проводили в муфельной печи с использованием 27%-ного раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ на танталовой пластинке с нагревом образца в 2 стадии:

1) термообработка образца на первой стадии при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 60 мин;

2) термообработка образца на второй стадии при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Из анализа рис. 3, а следует, что покрытие, полученное по двухстадийной технологии разложения без дополнительной обработки, характеризуется неравномерным строением поверхности и наличием трещин, но в целом число вздутий, характерных для разложения в одну стадию нагревания, стало меньше. Рентгенофазовый анализ показал наличие в составе покрытия как MnO_2 , так и примесных фаз $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (вернадит) и Mn_2O_3 (биксбиит-с и биксбиит-о), что может негативно в дальнейшем сказаться на электрических характеристиках конденсатора [3].

В ходе второго эксперимента проводилось двухстадийное разложение раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в среде паров воды.

Процесс пиролиза проводили в трубчатой печи с подачей водяного пара с использованием 27%-ного раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ на танталовой пластинке с нагревом образца в 2 стадии:

1) термообработка образца на первой стадии при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 60 мин;

2) термообработка образца на второй стадии при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Анализ покрытия на оптическом микроскопе (рис. 3, б) показал необычную поверхность покрытия. Так, установлено, что ровные участки образовались при первой стадии нагревания до 110°C , а при повышении температуры до 250°C и выше произошел раскол поверхности покрытия с выходом наружу жидкой фазы из-под верхней пленки и ее быстрое затвердевание [8].

Рентгенофазовый анализ выявил наличие Mn_2O_3 в покрытии, полученном из 27%-ного раствора нитрата марганца по двухстадийной технологии с обработкой парами воды. В то же время рентгенофлуоресцентный анализ показал разное соотношение атомов Mn и O в разных зонах покрытия. Так, ровные участки покрытия с микропорами, образующимися во время разлома поверхностной пленки при 250 °С (вторая стадия пиролиза), имеют состав, практически идеально соответствующий стехиометрическому MnO_2 , а макропористые участки, образующиеся на первой стадии пиролиза при 110 °С, содержат на 2,5 % больше кислорода и меньше марганца. Это, по-видимому, связано с тем, что в образце при $T = 110$ °С не полностью отделилась кристаллогидратная вода [4].

В третьем эксперименте был использован 62,37%-ный раствор нитрата марганца. Термическое разложение проходило в парах азотной кислоты на танталовой пластинке при температурах 110 и 250 °С в течение соответственно 60 и 30 мин.

При двухстадийном пиролизе нитрата марганца с паровой обработкой азотной кислотой образуется ровная блестящая поверхность покрытия с отдельными разломами, предположительно образующимися на второй стадии нагревания (рис. 3, в). Продукт разложения нитрата марганца является рентгенаморфным.

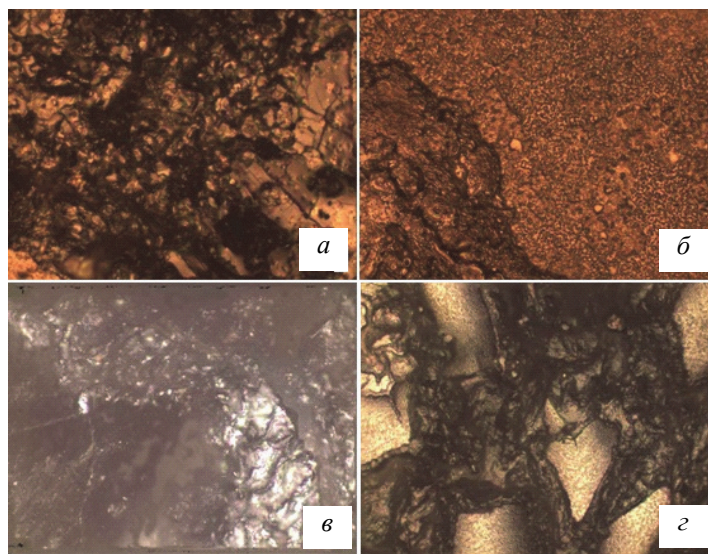


Рис. 3. Покрытие диоксида марганца, полученное при двухстадийном пиролизе ($\times 50$): а – без дополнительной обработки газовой средой; б – в парах воды; в – в парах азотной кислоты; г – в парах перекиси водорода

Также был проведен дополнительный опыт – двухстадийное разложение раствора нитрата марганца с концентрацией 62,37 % в токе паров перекиси водорода. Эксперимент проводили аналогично вышеописанному эксперименту. Отличие заключалось в том, что вместо паров азотной кислоты использовали пары перекиси водорода.

Покрытие имеет матовую неровную поверхность (рис. 3, з). В целом при двухстадийной обработке с парами перекиси водорода получена более ровная поверхность, чем при пиролизе в отсутствие окислителей. Расшифровка рентгенограммы покрытия показала отсутствие кристаллических фаз диоксида и триоксида марганца.

Выводы

Установлено, что получаемое по двухстадийной технологии покрытие более качественное, имеет меньшее число вздутий по сравнению с покрытием, полученным путем одностадийного термоллиза.

Марганцевое покрытие, полученное по двухстадийной технологии разложения без дополнительной обработки окислителями, характеризуется неравномерным строением поверхности и наличием трещин, но в целом число вздутий мало. Рентгенофазовый анализ показал наличие в составе покрытия как MnO_2 , так и примесных фаз $Mn(OH)_2$ (вернадит) и Mn_2O_3 (биксбиит-с и биксбиит-о), что может негативно в дальнейшем сказаться на электрических характеристиках конденсатора.

Установлено, что двухстадийный пиролиз в токе паров азотной кислоты способствует получению качественного катодного покрытия в виде диоксида марганца.

Выявлено, что на морфологию поверхности диоксида марганца влияет не только газовая фаза, но и скорость охлаждения после пиролиза. Покрытие, полученное при 250 °С и медленном охлаждении в печи, имеет губчатую поверхность с множеством пор размером до 200 нм. При охлаждении покрытия в условиях комнатной температуры оно приобретает микропористую структуру по всей поверхности с размером пор ~20 нм. При скоростном охлаждении на покрытии не обнаружено микропор.

Покрытие, полученное при 250 °С с паровой обработкой H_2O и медленным охлаждением в печи, содержит MnO_2 со структурой актенскита и Mn_2O_3 со структурой биксбиита. Таким образом, наиболее оптимальным режимом охлаждения является охлаждение при комнатной температуре.

Список литературы

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3 т. / пер. с англ. В.А. Долгих. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – 696 с.
2. Ныркова Л.И. Синтез и физико-химические свойства диоксида марганца – катодного материала литиевых источников тока: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Киев, 1996. – 131 с.
3. Ныркова Л.И. Синтез и физико-химические свойства MnO_2 – катодного материала литиевых ХИТ: дис. ... канд. техн. наук. – Киев, 1986. – 250 с.
4. Симон Д.Е., Мортон Р.В., Гисласон Дж. Близкий взгляд на электролитические свойства диоксида марганца (EMD) и $\gamma\text{-MnO}_2$ & $\epsilon\text{-MnO}_2$ фаз с помощью моделирования ритвельда // ICDD. – 2004. – № 38. – С. 267–314.

References

1. Uels A. Strukturnaya neorganicheskaya khimiya [Structure inorganic chemistry]. Moscow: Mir, 1987, vol. 2. 696 p.
2. Nyrkova L.I. Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva dioksida margantsa – katodnogo materiala litievykh istochnikov toka [Synthesis and physic-chemical properties of manganese dioxide – cathode material of lithium power sources]: abstract thesis of the candidate of chemical sciences. Kiev, 1996. 131 p.
3. Nyrkova L.I. Sintez i fiziko-khimicheskie svoystva MnO_2 – katodnogo materiala litievykh HIT [Synthesis and physic-chemical properties of manganese dioxide – cathode material of lithium power sources]: thesis of the candidate of technical sciences. Kiev, 1986. 250 p.
4. Simon D.E., Morton R.V., Gislason J.J. Blizkiy vzglyad na elektricheskie svoystva dioksida margantsa (EMD) i $\gamma\text{-MnO}_2$ i $\epsilon\text{-MnO}_2$ faz s pomoschyu modelirovaniya ritvelda [A Close look at electrolytic manganese dioxide (EMD) and the $\gamma\text{-MnO}_2$ & $\epsilon\text{-MnO}_2$ phases using rietveld modeling]. *International Centre for Diffraction Data*, 2004, no. 38, pp. 267-314.

Об авторах

Иванченко Федор Сергеевич (Пермь, Россия) – студент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: fedusha91@mail.ru).

Федонина Светлана Николаевна (Пермь, Россия) – студентка кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: Svetlana-fedonina@yandex.ru).

Старостин Андрей Георгиевич (Пермь, Россия) – аспирант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: starostin26@yandex.ru).

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

About the authors

Fedor S. Ivanchenko (Perm, Russian Federation) – student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: fedusha91@mail.ru).

Svetlana N. Fedonina (Perm, Russian Federation) – student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Svetlana-fedonina@yandex.ru).

Andrey G. Starostin (Perm, Russian Federation) – graduate student, department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: starostin26@yandex.ru).

Vladimir Z. Poilov (Perm, Russian Federation) – doctor of technical sciences, professor, head of department of chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: Vladimirpoilov@mail.ru).

Получено 09.07.2014