

## **Особенности получения покрытия диоксида марганца методом термолиза на танталовом аноде конденсатора**

**А.Г. Старостин, И.С. Потапов**

Диоксид марганца находит широкое применение в качестве катодного материала при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов, селективных датчиков, катализаторов и химических источников тока [1-7]. При формировании покрытия  $MnO_2$  на конденсаторах установлено сопутствующее этому процессу образование кристаллов неизвестного состава, разрушающих оксидный слой  $MnO_2$  [1]. Анализ образцов конденсаторов, полученных по промышленным технологиям [5-6], показал, что катодное покрытие  $MnO_2$  имеет дефектные структуры (трещины, кристаллические образования, неоднородность морфологии). Такие дефекты способны привести к увеличению токов утечки и пробоем диэлектрика конденсатора, а так же к снижению емкости и срока службы конденсаторов и химических источников тока. Состав образуемых кристаллов, причины их возникновения на поверхности диоксида марганца ранее не были исследованы. В связи с этим, целью исследования являлось выявление причин образования кристаллов на поверхности и их состава на покрытии  $MnO_2$  на пористых танталовых анодах конденсаторов.

### **Экспериментальная часть**

Аноды с нанесенным покрытием диоксида марганца, полученного из высокочистого нитрата марганца при  $300^\circ C$  анализировали при помощи оптического микроскопа «Carl Zeiss Axio Imager M2.m» в отраженном свете (светофильтр «тёмное поле») и на электронном микроскопе «НИТАСНІ S-3400N» с приставкой «Bruker X-Flash 4010» для рентгено-спектрального анализа.

Для определения механизма разложения кристаллогидрата нитрата марганца и установления причины образования кристаллических дефектов был проведен синхронный термический анализ, включающий дифференциальную сканирующую колориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ) кристаллогидратов 4- и 6-водного нитрата марганца (II) высокой чистоты на приборе синхронного термического анализа «Netzsch STA449c Jupiter», совмещенного с прибором «Bruker Tenzor27» для анализа отходящих газов по методу ИК-Фурье. Фазовый состав образцов определяли на рентгенофазовом дифрактометре «Shimadzu XRD-7000».

### Результаты экспериментов и их обсуждение

На рисунках 1-2 представлены снимки покрытия диоксида марганца на пористом танталовом аноде промышленного образца конденсатора марки К53-68 (см. рис.1) и на поверхности покрытия  $MnO_2$ , полученного после однократного цикла стадии пропитки заготовки анода нитратом марганца высокой чистоты с концентрацией 27% и последующего нагрева до температуры  $300^{\circ}C$  в атмосфере воздуха (рис.2). Видно, что на покрытии существуют кристаллические образования, нарушающие целостность покрытия.

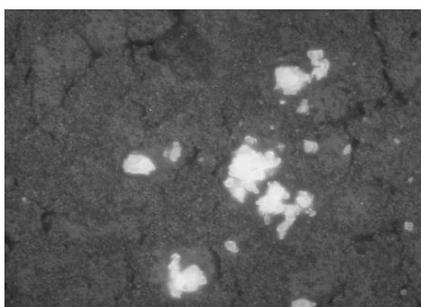


Рис. 1. Отложения кристаллов на поверхности покрытия  $MnO_2$ , увеличение 500x



Рис. 2. Скопление кристаллов на катодном покрытии  $MnO_2$ , увеличение 8501x

С помощью элементного анализа установлено, что в исследуемом образце (анализ проведен в зоне нахождения белых кристаллов - см. рис. 2)

содержатся оксид марганца и оксид тантала, относящийся к составу подложки (см. табл.1).

Таблица №1

Элементный анализ кристаллов на поверхности покрытия  $MnO_2$  на танталовом аноде.

Элемент	Атомный номер	Массовые проценты, % масс.	Количество атомов, % ат.	Доля ошибки, %
Mn	25	32,8	19,79	0,8
Ta	73	31,25	5,73	0,8
O	8	35,94	74,48	3,7

Причинами образования и роста скоплений кристаллов на покрытии  $MnO_2$ , получаемых в процессе нагревания нитрата марганца могут являться:

1. Неполное разложение нитрата марганца;
2. Сорбция кислорода и паров воды из воздуха на промежуточных стадиях производства с образованием нового соединения;
3. Перестройка кристаллической структуры  $MnO_2$ .

Проведение синхронного термического анализа позволило определить температурные интервалы протекания промежуточных процессов в кристаллогидратах нитрата марганца. Термограммы нагрева четырех- и шестиводного нитрата марганца до  $600^{\circ}C$  в токе воздуха приведены на рисунке 3.

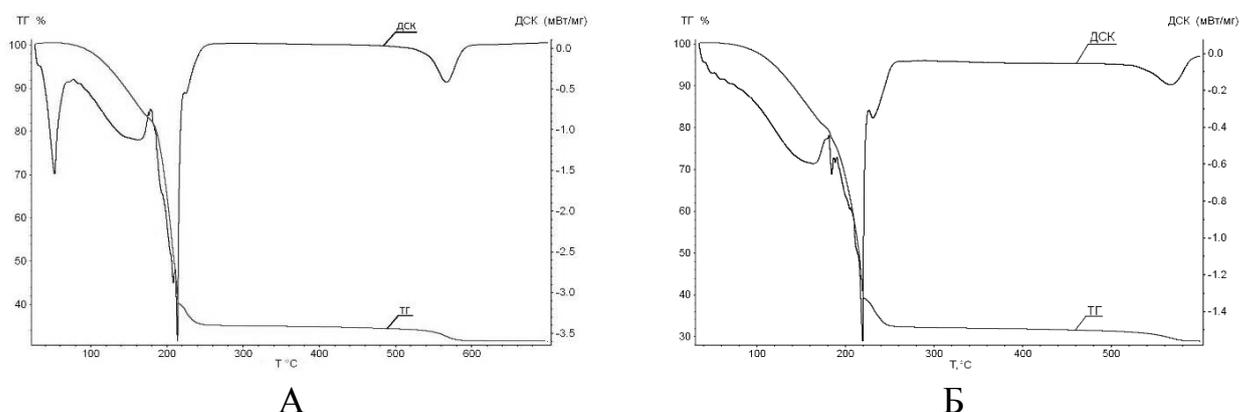


Рис.3. Термограмма ТГ/ДСК нагрева: А -  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и Б -  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  в атмосфере воздуха, скорость нагрева 10 град/мин

Из результатов съемки термограммы установлено, что процессы, сопутствующие нагреванию кристаллогидратов 4-х и 6-ти водного нитрата марганца, имеют схожий характер. Для  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  характерен пик плавления при температуре  $32^\circ C$ , так как при комнатной температуре данный кристаллогидрат находится в твердом состоянии, в отличие от шестиводного нитрата марганца. Отличия между кристаллогидратами заключаются в температурах протекания дегидратации с параллельными реакциями гидролиза и окислительно-восстановительной реакции (ОВР). Незначительное отличие температурных интервалов для пиков ДСК (энтальпии протекающего процесса) на термограммах можно объяснить тем, что 4-водный нитрат марганца получают путем упаривания 6-водного, а значит, он частично проходит стадию гидролиза. Результаты анализа температурных интервалов протекающих процессов при нагревании  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  на термограммах представлены в табл. 2.

Таблица №2

Показатели термического анализа  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O / Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

№	$T_0, ^\circ C$	$T_{max}, ^\circ C$	$T_k, ^\circ C$	$\Delta m, \%$	Процесс
1	32,0 / 18,5	52,8 / -	77,0 / 25,3	0 / 0	Плавление
2	77,0 / 25,3	161,7 / 164,0	178,0 / 181,0	17,22 / 19,57	Дегидратация + гидролиз
3	178,0 / 181,0	208,6 / 184,8	211,0 / 188,0	32,31 / 3,70	Дегидратация + гидролиз
4	211,0 / 188,0	214,1 / 189,0	223,4 / 190,1	10,97 / 2,70	Дегидратация + ОВР
5	223,4 / 190,1	224,7 / 219,6	260,0 / 226,0	4,85 / 35,20	Дегидратация + ОВР
6	260,0 / 226,0	- / 231,3	494,0 / 263,0	1,28 / 6,73	Дегидратация + ОВР
7	494,0 / 263,0	567,0 / -	606,0 / 513,0	2,43 / 1,61	Разложение $MnO_2$
8	- / 513,0	- / 567,2	- / 599,8	- / 2,14	Разложение $MnO_2$

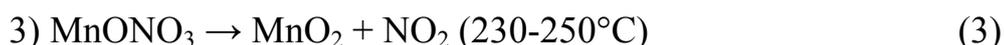
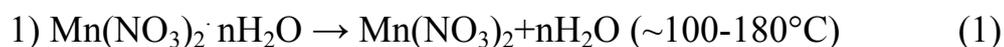
Где  $T_0$  – начальная температура протекания процесса;

$T_{max}$  – значение температуры в точке экстремума кривой ДСК;

$T_k$  – конечное значение температуры протекания процесса;

$\Delta m$  – изменение массы образца.

Результаты анализа термограмм показывают ступенчатый механизм удаления воды и диоксида азота. Однако, ранее образование  $MnO_2$  рассматривали с точки зрения диссоциации кристаллогидратов  $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ , без учета протекающей реакции гидролиза [6]:



4) Общее уравнение разложения:



Благодаря проведению параллельного анализа состава отходящих газов при нагревании  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  по методу ИК-Фурье спектроскопии, удалось подтвердить совместное удаление воды и  $NO_2$ . Доказано присутствие паров воды в продукте даже при высоких температурах (более  $200^\circ C$ ). На основании диаграмм синхронного термического анализа и ИК-Фурье спектрограммы установлено, что вода в кристаллогидрате нитрата марганца неравноценна и удаление кристаллизационной воды нитрата марганца при температурах до  $181^\circ C$  не обеспечивает удаление химически связанной воды.

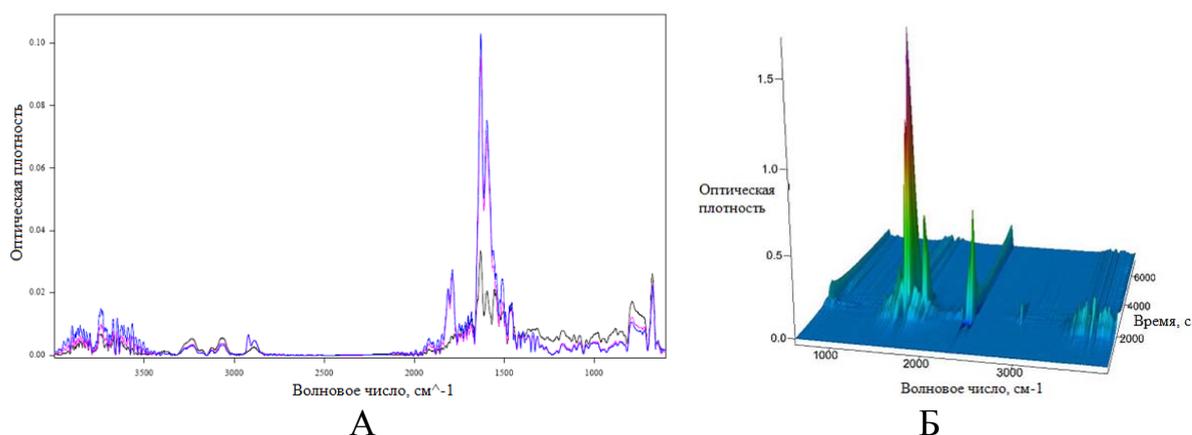


Рис. 4. ИК-Фурье спектрограмма отходящих газов при термоллизе

$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  со скоростью нагрева  $5^\circ C/мин$ :

А) при  $T=129, 153, 190^\circ C$ ; Б) при  $T=30-650^\circ C$

Анализ ИК-Фурье спектрограммы отходящих газов показал, что процесс дегидратации начинается при температуре  $30^\circ C$ , которому

соответствуют линии поглощения воды на диаграмме (3400-3800 $\text{см}^{-1}$ ). А начиная с температуры 129 $^{\circ}\text{C}$  дегидратация протекает совместно с выделением  $\text{NO}_2$  (спектры поглощения 1459,3-1811,86 $\text{см}^{-1}$ , 1629 $\text{см}^{-1}$ , 1595 $\text{см}^{-1}$ , 2886,25-2921,59  $\text{см}^{-1}$ ). Также при 129 $^{\circ}\text{C}$  появляются спектры с длиной волны (794 $\text{см}^{-1}$ , 716 $\text{см}^{-1}$ , 674 $\text{см}^{-1}$ , 645 $\text{см}^{-1}$ ) соответствующие парам  $\text{HNO}_3$ . Экстремум газовой выделению наблюдается при температуре 153 $^{\circ}\text{C}$ . Выделение  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  заканчивается при температуре 215 $^{\circ}\text{C}$  со скоростью нагрева 5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и 260-263 $^{\circ}\text{C}$  при скорости нагрева 10 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Наличие воды при повышенных температурах показывает ее участие и большое влияние на протекающие химические реакции.

На основании полученных данных предложен механизм термолиза нитрата марганца, используемого в технологии получения покрытий  $\text{MnO}_2$  из нитрата марганца на пористых носителях и установлена вероятная причина формирования кристаллических дефектов на поверхности получаемого покрытия  $\text{MnO}_2$  после термолиза. Процесс термолиза  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  заключается в поэтапном протекании реакций: вначале гидролиза нитрата марганца, а затем ступенчатого окисления иона  $\text{Mn}^{2+}$  по окислительно-восстановительным реакциям (ОВР) с параллельной дегидратацией прекурсора. Химизм процесса термолиза:

1) Гидролиз растворов  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  на стадии пропитки носителя с подогревом:



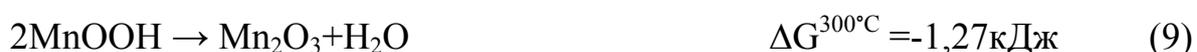
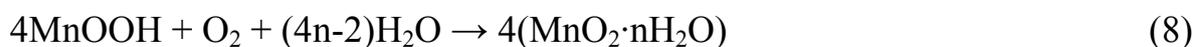
2) Окислительно-восстановительная реакция в печи при нагревании:



3) Последующая ОВР при нагревании в печи:



Побочные процессы в технологии получения диоксида возможны при не полном разложении оксогидроксида марганца или недостатке кислорода:



Гидролиз гидроксонитрата марганца по 2 ступени термодинамически невозможен при данных условиях:



На стадии дегидратации при нагревании кристаллогидрата  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (4 или 6-водного), на фоне протекающего ускоренного процесса гидролиза нитрата марганца происходит сопутствующее образование гидроксонитрата, переходящего далее в оксогидроксид марганца по окислительно-восстановительной реакции. Таким образом, ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в ходе ОВР поэтапно окисляются сначала в  $\text{Mn}^{3+}$ , а затем в  $\text{Mn}^{4+}$ .

Образование гидроксонитрата марганца подтвердили рентгенофазовым анализом покрытия, полученного в виде сросшихся микротрубок. Они возникли после пропитки пористого носителя нитратом марганца различных концентраций (10, 27, 42, 57, 62%) при длительном хранении в темноте (3-5 недель) при комнатной температуре.

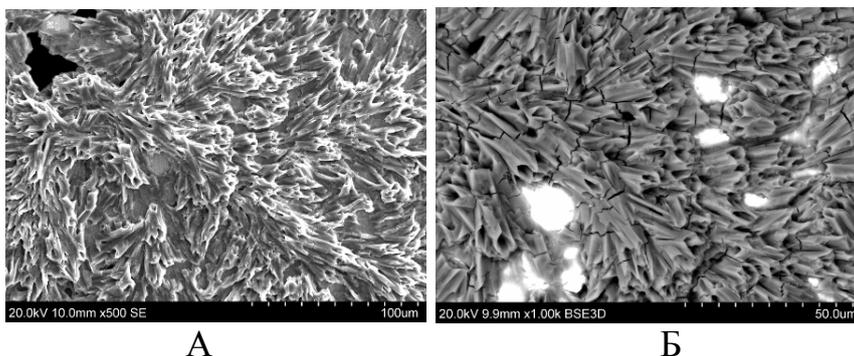


Рис. 5. Внешний вид микротрубок  $\text{Mn}(\text{OH})\text{NO}_3$  на поверхности анода конденсатора, А – увеличение 500X, Б – увеличение 1000X.

Диаметр микротрубок составляет 1-10 мкм. Они прорастают из основания пористого танталового носителя и покрывают поверхность под небольшим углом. В составе трубок содержится моногидрат гидроксонитрата марганца и диоксид марганца в структурном типе рамделлит, близкого по структуре к  $\gamma\text{-MnO}_2$  (наиболее электропроводящей и наиболее каталитически активной структуры  $\text{MnO}_2$ ).

На основании термодинамического анализа окислительно-восстановительной реакции окисления  $\text{MnOON}$  (см. реакцию 7) установлено,

что  $\text{MnOОН}$  сохраняет свое присутствие даже при повышенных температурах (по научным данным [9-10] составляет 120-325°C). Так при 250°C в прекурсор остается 15% масс. оксогидроксида марганца, а при 300°C – 10% масс. При этом известно [10], что оксогидроксид марганца способен к протеканию медленной реакции перекристаллизации с формированием гидратированной структуры диоксида марганца  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при хранении в комнатных условиях по реакции 8. А значит причиной образования кристаллических дефектов на поверхности покрытия  $\text{MnO}_2$  после термолиза, является остаточное количество  $\text{MnOОН}$ . Такие дефекты, нарушают целостность катодного ( $\text{MnO}_2$ ) и диэлектрического ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) покрытий на пористых танталовых анодах конденсаторов и снижают качество продукции.

### **Выводы**

Протекание процесса термолиза нитрата марганца сопровождается образованием промежуточных соединений: гидроксонитрата марганца, оксогидроксида марганца и его дальнейшего окисления с образованием диоксида марганца. Следы полупродукта  $\text{MnOОН}$  способны к поглощению кислорода и паров воды из атмосферного воздуха с протеканием вторичных процессов на катодном покрытии после извлечения из печи. Указанный момент отрицательно сказывается на химическом составе и целостности покрытия  $\text{MnO}_2$  на поверхности пористого танталового анода конденсатора, что негативно влияет на его качество. Образование кристаллических дефектов из остатков оксогидроксида марганца может приводить к ухудшению электрических характеристик танталового конденсатора из-за неоднородности катодного покрытия  $\text{MnO}_2$ .

Таким образом, результаты исследование процесса термолиза нитрата марганца позволяют определить условия создания покрытий  $\text{MnO}_2$  необходимого качества без кристаллических дефектов на его поверхности и способствуют совершенствованию технологии получения диоксида марганца методом термолиза в различных сферах его применения.

## Литература:

1. Ренне В.Т. Электрические конденсаторы. Л.: Энергия, 1969, 502с.
2. Ныркова Л.И. Синтез и физико-химические свойства диоксида марганца [Текст]. Автореферат дис-ии на получение степени канд. хим. н. Киев: Изд-во Инст-та общ. и неорг. химии им. В.И. Вернадского, 1996. – 18с.
3. Старостин А.Г., Лановецкий, С.В. Пойлов В.З. Влияние характеристик поверхностных явлений нитрата марганца на пропитку танталового анода конденсатора [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2013, №2. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1728> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
4. Фиговский О. Нанотехнологии: сегодня и завтра. (Зарубежный опыт, обзор) [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2011, №3. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n3y2011/511> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
5. Jae Kun Kim, Jee Young Yoo. A Study on the Characteristics of Tantalum Condenser over the Pyrolysis Temperature of Manganese nitrate by using a Dry-Radiational Furnace. Hwahak konghak Vol. 41, No. 3, June, 2003, pp. 337-342.
6. Jaekun Kim, Hyungjin Yu, Woonghee Hong. A Study on the Characteristics of Solid Capacitor According to the Pyrolysis Methods. Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 6, December, 2006, pp. 614-622.
7. Вержбицкий Ф.Р. Высокочастотно-термический анализ. – Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1986. – 240с.
8. Maria Folvari. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Budapest: Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary. Vol. 213. 2011, pp. 28-46.
9. Ященко А.И. Термический метод определения состава оксида марганца. // Сборник статей магистрантов. Выпуск №8 / Тамбов. Издательство ТГТУ. 2006. – с.102-104.

10. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – с.399.