

Химическая регенерация пропиточных растворов $Mn(NO_3)_2$ при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов

С.Н. Иванченко, А.Г. Старостин, В.З. Пойлов

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

Аннотация: Одним из узких мест производства оксидно-полупроводниковых конденсаторов является достаточно быстрое старение пропиточных растворов азотнокислого марганца, используемых для формирования катодной обкладки двуокиси марганца. Этот эффект обусловлен образованием и накоплением примесей оксидов и нитридов марганца в растворах, что ведет к получению некачественного катодного покрытия диоксида марганца на танталовом аноде и, как следствие, неудовлетворительным характеристикам конденсаторов. Проблема старения растворов $Mn(NO_3)_2$ ведет не только к повышению затрат на приобретение материалов, но и значительно увеличивает объемы отходов производства. В связи с этим в статье рассмотрены аспекты химической регенерации загрязненных растворов нитрата марганца, проанализированы возможные пути ее реализации применительно к существующему производству оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Ключевые слова: нитрат марганца, оксиды марганца, катодное покрытие, пропиточные растворы, нитриды марганца, оксигидроксид марганца, химическая регенерация.

В статье представлены результаты работ по исследованию химических методов очистки растворов азотнокислого марганца, подвергнутого гидролизу, от примесей оксидов, оксигидроксида и нитридов марганца. Эффективность регенерации раствора оценивали по результатам сравнения таких параметров, как рН, массовая доля нерастворимых частиц и концентрация примесных ионов в загрязненных, свежеприготовленных и очищенных растворах.

Состав пропиточных растворов анализировали при пониженных температурах методом рентгенофазового анализа с помощью рентгенофазового дифрактометра XRD 7000 фирмы «Shimadzu» (Japan). Для определения содержания металлов в пробах нитрата марганца использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «ThermoICAP 6000» (USA), работающий на аргоне особой чистоты ТУ 2114-005-00204760-99.

Определение состава пропиточных растворов нитрата марганца

В процессе эксплуатации на линии «пропитка-пиролиз» при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов используют циркулирующие растворы азотнокислого марганца концентрации 24, 48, 71 и 75%, которые существенно изменяют свои исходные характеристики. Визуально отмечается их потемнение, вызванное гидролизом нитрата марганца, а также занесением нерастворимых примесей с поверхности пропитываемых секций [1-5]. Отработанный раствор плотностью $1,81\text{г/см}^3$, эксплуатируемый в течении 9 месяцев, имеет черный цвет и кристаллизуется при температуре 26°C .

С целью установления наличия и состава примесей в отработанном растворе азотнокислого марганца проводили рентгенофазовый анализ (РФА). Для этого анализируемый раствор охлаждали до температуры кристаллизации ($T=26^\circ\text{C}$), полученные кристаллы анализировали на рентгеновском дифрактометре.

Согласно результатам РФА основным компонентом отработанного раствора является $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а в состав примесей входят: MnN , Mn_4N , MnO_2 , $\text{Mn}_4\text{N}_{0,95}$, MnOOH , $\text{Mn}_2\text{C}_{0,6}\text{N}_{0,21}$, Mn_3O_4 , MnO . Четырехводный нитрат марганца и оксигидроксид марганца при пиролизе разлагаются до оксидов марганца MnO_2 , Mn_3O_4 , MnO . Наличие в пропиточном растворе монооксида, диоксида, триоксида марганца не оказывает негативного воздействия на качество катодного покрытия. Нитриды марганца с ростом температуры до 300°C при пиролизе термодинамически становятся более устойчивыми и входят в состав катодного покрытия. Эти примеси отрицательно влияют на электрические характеристики получаемых конденсаторов за счет протекания реакции взаимодействия нитридов марганца с MnO_2 или Ta_2O_5 под воздействием электрического тока внутри готового конденсатора, что ведет к пробое диэлектрика конденсатора.

Кроме того, нерастворимые в солевом растворе примеси способны адсорбироваться на поверхности пропитываемого анода, что ведет к нарушению морфологии покрытия [6-10]. Таким образом растворы $Mn(NO_3)_2$ насыщаются оксидами и нитридами марганца, нерастворимыми в солевом растворе. Кроме того, значительное содержание соли из растворов расходуется при обменном взаимодействии с водой на образование гидроксинитрата марганца. Все эти процессы отражаются на значениях оптической плотности, концентрации и рН пропиточных растворов азотнокислого марганца, и, как следствие, на качестве катодного покрытия диоксида марганца.

Согласно действующей технологии постоянному контролю подвергают только плотность растворов: ежедневно проводят ее измерение и корректировку путем добавления деионизованной воды или расплава тетрагидрата нитрата марганца. Для установления тенденций изменения качества растворов были проведены периодические измерения рН, концентрации и оптической плотности растворов.

Проведенные в течении полугода наблюдения за состоянием растворов показали постепенное снижение концентрации нитрата марганца в них при росте рН. Эти изменения соответствуют протеканию гидролиза соли по механизму:



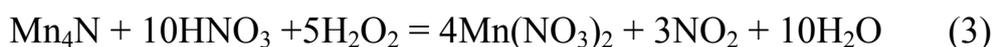
Кроме того, снижению концентрации азотнокислого марганца способствует расход его на формирование катодной обкладки конденсаторов. Как видно из уравнений 1 и 2, при обменном взаимодействии нитрата марганца с водой происходит высвобождение катионов водорода в составе азотной кислоты, что должно обеспечивать более кислую среду раствора. Однако, следует принять во внимание тот

факт, что при температуре пропитки (60°C) азотная кислота парит. Это явление ведет к понижению кислотности растворов. В конечном счете, повышение рН при снижении концентрации нитрата марганца в пропиточных растворах ведет к менее полному протеканию реакции его пиролитического разложения, и, как следствие, получению некачественного покрытия диоксида марганца.

В связи с возникшей проблемой было предложено очищать растворы от примесей. Исходя из анализа литературных данных наиболее целесообразной представляется химическая регенерация растворов нитрата марганца: данный метод позволяет не только избавиться от примесей, но и восстановить исходную концентрацию и рН раствора соли.

Химическая очистка пропиточных растворов нитрата марганца от примесей

Наиболее неблагоприятной примесью в пропиточных растворах нитрата марганца является нитрид тетрамарганца. Его удаление возможно осуществить химическими методами, а именно окислением:



При воздействии окислителей на загрязненный примесями оксидов, оксигидроксида и нитридов марганца раствор происходит также восстановление оксидов марганца:



Из данных термодинамического анализа возможных реакций окисления нитрида тетрамарганца следует, что данные процессы протекают с высокой полнотой и термодинамической вероятностью.

В качестве окислителя была выбрана смесь перекиси водорода и азотной кислоты в объемном отношении 1:2. Причем, наибольшую степень осветления обеспечивает введение минимального объема смеси перекиси

водорода и азотной кислоты в загрязненный пропиточный раствор азотнокислого марганца.

Выбор данных веществ обоснован тем, что они, являясь сильными окислителями, не содержат атомов других элементов помимо присутствующих в загрязненном растворе. Внесение же ионов посторонних элементов приведет к повышению токов утечки и пробую диэлектрика пентаоксида тантала в конденсаторе.

Для определения эффективности предложенного метода была проведена химическая регенерация загрязненного раствора азотнокислого марганца исходной концентрацией 75% (масс.).

После чего три образца (свежий, загрязненный и регенерированный растворы) были проанализированы на соответствие ТУ 2622-001-076-28635-2007, в котором регламентировано допустимое содержание примесей в тетрагидрате нитрата марганца (таблица №1).

Таблица № 1

Содержание примесей в свежем (1), загрязненном (2) и регенерированном (3) растворе $Mn(NO_3)_2$

Контролируемый параметр	Норма	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %	Не более 0,005	0,001	0,005	0,003
Массовая доля хлоридов, %	Не более 0,001	Не более 0,001	0,001	Не более 0,001
Массовая доля сульфатов, %	Не более 0,01	Не более 0,01	Не более 0,01	Не более 0,01
Массовая доля железа, %	Не более 0,0005	0,0001	0,0001	0,0001
рН водного раствора марганца (II) нитрата 4-водного с массовой долей 5%	2,8 – 3,6	3,0	4,1	2,9

Массовая доля водорода пероксида, %	Не более 0,015	0,001	0,001	0,001
Массовая доля фторидов, %	Не более 0,0002	Не более 0,0002	Не более 0,0002	Не более 0,0002
Содержание кальция, мкг/г	0,001	1,10±0,05	-	0,97±0,75
Содержание кобальта, мкг/г	0,0005	0,17±0,00 3	-	0,20±0,01
Содержание меди, мкг/г	0,001	0,33±0,02	-	0,24±0,12
Содержание кадмия, мкг/г	0,001	0,14±0,29	-	0,05±0,16
Содержание натрия, мкг/г	-	7,08±0,18	-	5,73±3,45
Содержание никеля, мкг/г	0,0005	0,85±0,09	-	1,21±0,19
Содержание свинца, мкг/г	0,001	менее 0,02	-	менее 0,02
Содержание цинка, мкг/г	0,0005	0,18±0,00 4	-	0,25±0,05

Из таблицы №1 видно, что раствор нитрата марганца, очищенный путем введения добавки смеси азотной кислоты и перекиси водорода, обладает свойствами, аналогичными исходному раствору $Mn(NO_3)_2$: массовая доля нерастворимых частиц и pH обоих образцов близки. Содержание примесных ионов в них также близко и находится в пределах нормы.

Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность химической регенерации пропиточных растворов нитрата марганца путем добавления смеси азотной кислоты и перекиси водорода как способа очистки от примесей. Данный метод позволяет не только удалить неблагоприятные частицы нитридов и оксидов марганца, но и восстановить исходную концентрацию и pH растворов.

Полученный регенерированный раствор концентрацией нитрата марганца 75% использовали в существующей технологии конденсаторов,

что позволило доказать осуществимость данного метода очистки непосредственно на производстве.

На пористых танталовых анодах с покрытием диэлектрика пентаоксида тантала (исходные значения электрических параметров которых лежат в пределах нормы) были сформированы катодные покрытия по двух вариантам:

- 1 вариант – согласно технологии, с использованием для пропитки анодов циркулирующего раствора $Mn(NO_3)_2$;
- 2 вариант - согласно технологии, с использованием для пропитки анодов регенерированного раствора $Mn(NO_3)_2$.

Далее согласно технологии производства на секции были нанесены контактные слои из графита и серебросодержащей пасты. После чего был сформирован корпус чип-конденсаторов. Результаты изготовления конденсаторов серии К53-68 габарит «В» 20В*2,2мкФ и 40В*0,47мкФ представлены в таблице №2.

Таблица № 2

Результаты изготовления конденсаторов серии К53-68 габарит «В»
20В*2,2мкФ и 40В*0,47мкФ

Номинал	Характеристики	Электрические параметры			
		C, мкФ	tg σ , %	I _{ут.} , мкА	R, Ом
20В*2,2мкФ	Нормы	2,2	6	1,5	-
	Формованные аноды	1,88	0,45	0,4	-
	Нормы	2,2	8	10	3,2
	1 вариант секций	1,9	2,2	0,1	1,72
	2 вариант секций	1,83	2,2	0,1	1,56
	Нормы	2,2	7,6	0,49	3,3
	1 вариант конденсаторов	1,8	3,1	0,1	1,4
	2 вариант конденсаторов	2,1	3,9	0,1	1,3
	Нормы	0,47	6	1,5	-

40В*0,47мкФ	Формованные аноды	0,45	1,16	0,26	-
	Нормы	0,47	6	10	8,4
	1 вариант секций	0,47	3,1	0,1	3,5
	2 вариант секций	0,46	3,34	0,1	3,2
	Нормы	0,47	5,6	0,49	8,6
	1 вариант конденсаторов	0,49	4,2	0,1	3,0
	2 вариант конденсаторов	0,46	4,2	0,1	2,7

Основными электрическими параметрами оксидно-полупроводниковых конденсаторов, подлежащих контролю на всех стадиях изготовления, являются: ёмкость (С, мкФ), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$, %), токи утечки ($I_{\text{ут.}}$, мкА), сопротивление (R, Ом) [11, 12]. Как видно из таблицы №2, электрические параметры секций и конденсаторов обоих вариантов изготовления и обоих рассмотренных номиналов соответствуют нормам. При этом, конденсаторы, изготовленные на очищенном нитрате марганца, обладают меньшим ЭПС (эквивалентным последовательным сопротивлением). Это свидетельствует о высокой эффективности метода химической регенерации загрязненных пропиточных растворов азотнокислого марганца в производстве оксидно-полупроводниковых танталовых конденсаторов.

Обсуждение результатов и выводы

В ходе исследований разработан и испытан в производственных условиях метод очистки пропиточных растворов $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ от примесей оксидов и нитридов марганца. Характеристики регенерированного раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ полностью соответствуют характеристикам свежеприготовленного, а содержание примесных ионов находится в пределах допустимых норм. При использовании метода химической

регенерации происходит практически полное восстановление исходной концентрации нитрата марганца в растворе за счет протекания реакций окисления нитрида тетрамарганца и восстановления оксидов марганца. Изготовленные с использованием очищенных растворов нитрата марганца секции и конденсаторы показывают значения электрических параметров, соответствующие нормам. Применение данного метода очистки растворов $Mn(NO_3)_2$ от примесей может привести к снижению затрат и объёмов отходов при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов.

Литература

1. Кулакова Е.А., Иванченко С.Н., Старостин А.Г., Пойлов В.З. Выявление путей образования примесей в пропиточных растворах $Mn(NO_3)_2$ при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов // Вестник ПНИПУ. – 2015. - №2 – с.30 - 40.
 2. Ныркова Л.И. Синтез и физико-химические свойства диоксида марганца. 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. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – С. 56–59.
 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. 24-е изд. –Л.: Химия, 1985. – С. 642-645.
 7. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – с.399.
 8. Старостин А.Г., Федотова О.А. Особенности получения покрытия диоксида марганца методом термолиза на танталовом аноде конденсатора //
-



«Инженерный вестник Дона», 2014, №1. URL:
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2270.

9. Старостин А.Г., Кузина Е.О., Федотова О.А. Прогнозирование продуктов разложения нитрата марганца // «Инженерный вестник Дона», 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2581.

10. Mao-wen Xu¹, Shu-Juan Bao. Nanostructured MnO₂ for Electrochemical Capacitor / Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids, 2011, p. 478.

11. Ренне В.Т. Электрические конденсаторы. - Л.: Энергия, 1969. - 502с.

12. 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, №6, December, 2006, pp. 614-622.

References

1. Kulakova E.A., Ivanchenko S.N., Starostin A.G., Poiliv V.Z. Vestnik PNIPU. 2015. №2. pp. 40 -50.

2. Nyrkova L.I. Sintez I fiziko-khimicheskie svoystva MnO₂. Thesis of the candidate of technical sciences. Kiev, 1986. 250 p.

3. Ripan R., Chetyanu I. Neorganicheskaya khimiya [Inorganic chemistry]. M.: Mir, 1972, vol. 2, pp. 56-59.

4. Wells A. Strukturnaya neorganicheskaya khimiya [Structure inorganic chemistry]. M.: Mir, 1987, vol. 2. 207 p.

5. Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 tomakh [Chemical encyclopedia: in 5 volumes]. Ed. I.L. Knunyants. M.: Sovetskaya entsiklopediya, 1988, vol. 2. 625 p.

6. Glinka N.L. Obschaya khimia [General chemistry]. 24-e izd. L.: Khimiya, 1985. pp. 642-645.



7. Lidin R.A. Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veschestv [Chemical properties of inorganic matters]: Ucheb. Posobie dlya vuzov. – 3-e izd., ispr. M.: Khimiya, 2000. p.399.
8. Starostin A.G., Fedotova O.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/227.
9. Starostin A.G., Kuzina E.O., Fedotova O.A. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2581.
10. Mao-wen Xu¹, Shu-Juan Bao. Nanostructured MnO₂ for Electrochemical Capacitor / Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids, 2011, p. 478.
11. Renne V.T. Elektricheskie kondensatory [Electrical capacitors]. S.-Petersburg: Energiya, 1969. 502 p.
12. 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, №6, December, 2006, pp. 614-622.