

## **Влияние характеристик поверхностных явлений нитрата марганца на пропитку танталового анода конденсатора**

**А.Г. Старостин, С.В. Лановецкий, В.З. Пойлов**

Покрытия на основе диоксида марганца используют в качестве катодного материала в электронной промышленности при производстве конденсаторов и химических источников тока, а также в производстве высокоактивных катализаторов окисления угарного газа [1-5]. Для получения покрытий оксидно-полупроводниковых конденсаторов используют технологию многостадийного нанесения посредством многоциклового пропитки пористого электрода растворами  $Mn(NO_3)_2$  с дальнейшим его пиролитическим разложением (до 30 циклов пропитка-пиролиз). Качество покрытий и число циклов пропитка-пиролиз во многом зависят от поверхностного натяжения раствора нитрата марганца, угла смачивания и свободной энергии на границе раздела «электрод-раствор», влияющих на смачивание пористых танталовых электродов растворами нитрата марганца. В отечественной и зарубежной литературе [3, 6-8] в основном рассматриваются вопросы технологии нанесения покрытий и способы улучшения стадии пропитки электродов растворами нитрата марганца, но отсутствует количественная оценка поверхностного натяжения раствора нитрата марганца, угла смачивания и свободной энергии на границе раздела «электрод-раствор».

В связи с этим целью данной работы являлось изучение поверхностного натяжения раствора нитрата марганца, угла смачивания и свободной энергии на границе раздела «пористый танталовый электрод-раствор  $Mn(NO_3)_2$ », влияющих на смачивание электродов растворами нитрата марганца и интенсивность пропитки.

### **Экспериментальная часть**

В качестве исходных материалов для исследования были использованы растворы  $Mn(NO_3)_2$ , полученные из тетрагидрата нитрата марганца (II)

квалификации «осч» с концентрациями 10, 27, 42, 57 и 62,37 мас. %, а так же окисированные объемно-пористые танталовые электроды заводского изготовления.

Динамическую вязкость ( $\mu$ , мПа·с) растворов нитрата марганца указанных концентраций определяли при помощи вибрационного вискозиметра «A&D SV-10» в термостатируемой кювете при температурах 30, 40, 50 и 60°C с трехкратным дублированием измерений для каждой концентрации. Точность измерений величины  $\mu$  составляла  $\pm 3\%$ .

Предварительной стадией измерения краевого угла смачивания ( $\theta$ , град) была стабилизация танталовых анодов по значению влажности, для чего их подвергали радиационной сушке на влагомере «A&D MS-70» при температуре 110°C в течение 2 минут. Массу высушенных анодов ( $m_1$ ) и анодов пропитанных марганцевыми растворами ( $m_2$ ) оценивали с помощью электронных аналитических весов с точностью до 0,0001 г. После чего на автоматическом тензиометре «Kruss K-100C» проводили измерение краевого угла смачивания анода растворами нитрата марганца (по 3 анода для каждой концентрации при  $T=23^\circ\text{C}$  по методу одиночного волокна). При этом, образец танталового анода погружали в исследуемый раствор  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  с одновременным измерением усилия отрыва от поверхности раствора. Расчет  $\theta$  осуществляли по формуле:

$$\theta = \arccos\left(\frac{|\bar{F}|}{\sigma \cdot L}\right), \text{ град.}$$

Где  $F$  – результирующая сил смачивания и выталкивания стандартной пластины из раствора (мН),  $\sigma$  – поверхностное натяжение  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  (мН/м),  $L$  – периметр смачивания (м).

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ , мН/м) растворов нитрата марганца определяли на тензиометре «Kruss K-100» методом взвешивания пластинки Вильгельми при температурах: 23, 35, 45, 55°C. При этом измеряли усилия

соприкосновения и отрыва стандартной платиновой пластины с исследуемыми растворами и вычисляли поверхностное натяжение:

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta}, \text{ мН/м.}$$

Где  $\theta=0^\circ$ , т.к. краевой угол смачивания пластины из  $\theta_{Pt} = 0^\circ$ ,  $L$  – периметр смачиваемой поверхности (м),  $F$  – измеряемая сила при погружении пластины в раствор (мН).

Свободную энергию поверхности (СЭП) материала анода конденсатора, спеченного из порошка тантала, так же оценивали с помощью тензиометра «Kruss K-100C» на основании краевого угла смачивания поверхности танталового анода растворами нитрата марганца с концентрациями 10, 27 и 62,37% и н-гексана (использованного в качестве стандартной жидкости с известным  $\theta$ ) в термостатируемых условиях ( $T=23^\circ\text{C}$ ) без разделения на полярную и дисперсную части СЭП. Это позволило определить индивидуальные значения СЭП танталовых анодов при пропитке растворами  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  с заданными концентрациями.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты измерения динамической вязкости растворов  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , вычисленные по трем параллельным измерениям, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние температуры и концентрации растворов  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$   
на динамическую вязкость

$T, ^\circ\text{C}$	Динамическая вязкость раствора $\mu$ , мПа·с				
	$C_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}=10\%$	$C_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}=27\%$	$C_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}=42\%$	$C_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}=57\%$	$C_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}=62,37\%$
30	0,96	1,16	2,52	7,69	12,83
40	0,83	0,98	2,09	5,97	9,53
50	0,73	0,85	1,76	4,85	7,30
60	0,67	0,78	1,60	4,05	6,01

Анализ результатов измерений показал, что с ростом температуры динамическая вязкость раствора уменьшается для всех концентраций нитрата марганца. Причем, с ростом концентрации раствора влияние температуры на

динамическую вязкость усиливается. Так при концентрации раствора нитрата марганца 62,37% с ростом температуры от 30 до 60°C наблюдается снижение вязкости раствора с 12,83 до 6,01 мПа·с, что составляет 53,16%отн. против 30,21%отн. при концентрации раствора 10%.

В таблице 2 представлены значения краевого угла смачивания поверхности танталовых анодов растворами нитрата марганца.

Таблица 2

Значение краевого угла смачивания  
поверхности танталовых анодов растворами нитрата марганца

$C_{Mn(NO_3)_2}, \%$	$\theta, \text{град}$
10	22,482
27	27,397
42	32,275
57	44,352
62,37	67,062

Из результатов измерения угла  $\theta$  видно, что с ростом концентрации нитрата марганца происходит увеличение  $\theta$  в диапазоне 0-90° (диапазон ограниченной смачиваемости). Из этого следует, что при высоких концентрациях растворов  $Mn(NO_3)_2$  эффективность пропитки пористых анодов конденсатора должна снижаться, что приводит к необходимости проведения дополнительных циклов пропитки. Ниже (в таблице 3) приведены результаты анализа изменения массы пористого танталового анода до и после пропитки растворами нитрата марганца.

Таблица 3

Прирост массы пористого танталового анода после однократной  
пропитки

$C_{Mn(NO_3)_2}, \%$	$m_{ср.}^1$ до пропитки, г	$m_{ср.}^2$ после пропитки, г	Прирост массы образца, % масс.
10	0,224	0,238	6,25
27	0,222	0,238	7,21
62,37	0,224	0,230	2,68

Из анализа значений табл.3 следует, что увеличение концентрации пропиточного раствора приводит к снижению массы впитанного анодом раствора нитрата марганца. С ростом концентрации раствора нитрата марганца увеличиваются когезионные силы между молекулами, вследствие чего адгезионные силы притяжения раствора нитрата марганца поверхностью неровного шероховатого покрытия танталового анода уменьшаются. Это подтверждается результатами исследований авторов [3], доказавших, что при высоких концентрациях нитрат марганца не проникает в пористое тело анода конденсатора.

Для оценки сил когезии и адгезии на стадии пропитки пористых анодов растворами нитрата марганца проведены измерения поверхностного натяжения нитрата марганца при концентрациях 10, 27, 42, 57 и 62,37% и температурах 23, 35, 45, 55°C. Результаты измерений представлены на рис. 1.

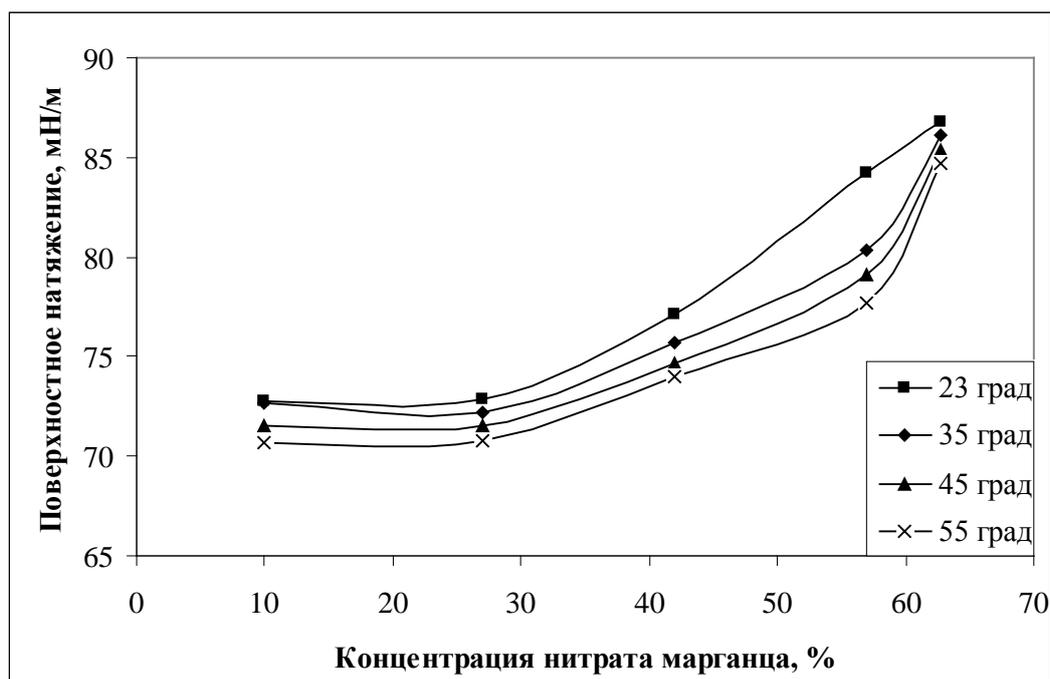


Рис. 1. – Изменение поверхностного натяжения  $Mn(NO_3)_2$  с ростом концентрации раствора при температурах 23, 35, 45, 55°C

Можно видеть, что с ростом концентрации раствора  $Mn(NO_3)_2$  поверхностное натяжение увеличивается, что создает дополнительное препятствие для внедрения молекул жидкости в пористое пространство танталового анода на стадии пропитки. Поверхностное натяжение  $Mn(NO_3)_2$

при концентрациях 10 и 27% имеют близкие значения (70,65-72,83 мН/м) и лишь с ростом концентрации выше 27% происходит его увеличение до 74 мН/м и выше. Увеличение температуры растворов нитрата марганца на 30°С при концентрациях до 30% приводит к снижению  $\sigma$  на 2,4-2,9%. А при концентрациях растворов выше 42,57% поверхностное натяжение с ростом температуры снижается в большей степени, на 3,9-7,8%.

Полученные значения  $\sigma$  позволяют рассчитать работу когезии ( $W_k$ ), характеризующую силы притяжения ионов и молекул внутри растворов нитрата марганца:

$$W_k = 2\sigma, \text{ мН/м}$$

и работу адгезии ( $W_a$ ), характеризующую силы притяжения молекул раствора к поверхности смачивания по уравнению Дюпре-Юнга:

$$W_a/W_k = (1 + \cos\theta)/2, \text{ мН/м}$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  на границе с воздухом;

$\theta$  – краевой угол смачивания раствора  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  на границе жидкость-поверхность танталового анода.

По значениям работ адгезии  $W_a$  и когезии  $W_k$ , вычисляют значения коэффициента растекания  $f$  по формуле Гаркинса:

$$f = W_a - W_k$$

В таблице 5 приведены расчетные значения работ адгезии  $W_a$ , когезии  $W_k$ , и коэффициента растекания  $f$ .

Таблица 5

Влияние концентрации растворов нитрата марганца на работы адгезии  $W_a$ , когезии  $W_k$  и коэффициента растекания  $f$  при  $T = 23^\circ\text{C}$

Концентрация растворов, %	$\theta_{cp}$ , град	$\sigma$ , мН/м	$W_k$ , мН/м	$W_a$ , мН/м	$f$
10	22,482	72,76	145,52	139,99	-5,53
27	27,397	72,83	145,66	137,49	-8,17
42	32,275	77,08	154,16	142,25	-11,91
57	44,352	84,18	168,36	144,37	-23,99
62,37	67,062	86,81	173,62	120,64	-52,98

Повышение концентрации растворов  $Mn(NO_3)_2$  приводит к увеличению поверхностного натяжения, вследствие чего увеличивается работа когезии, а также работа адгезии, что сопровождается ухудшением пропитки пористого танталового анода (см. табл.3). Коэффициент Гаркинса  $f$  меньше 0, что свидетельствует об отсутствии растекания и низкой адгезии нитрата марганца к смачиваемой поверхности танталового анода.

Результаты измерений СЭП устанавливают зависимость СЭП танталового электрода от концентрации пропиточного раствора  $Mn(NO_3)_2$  (рис.2).

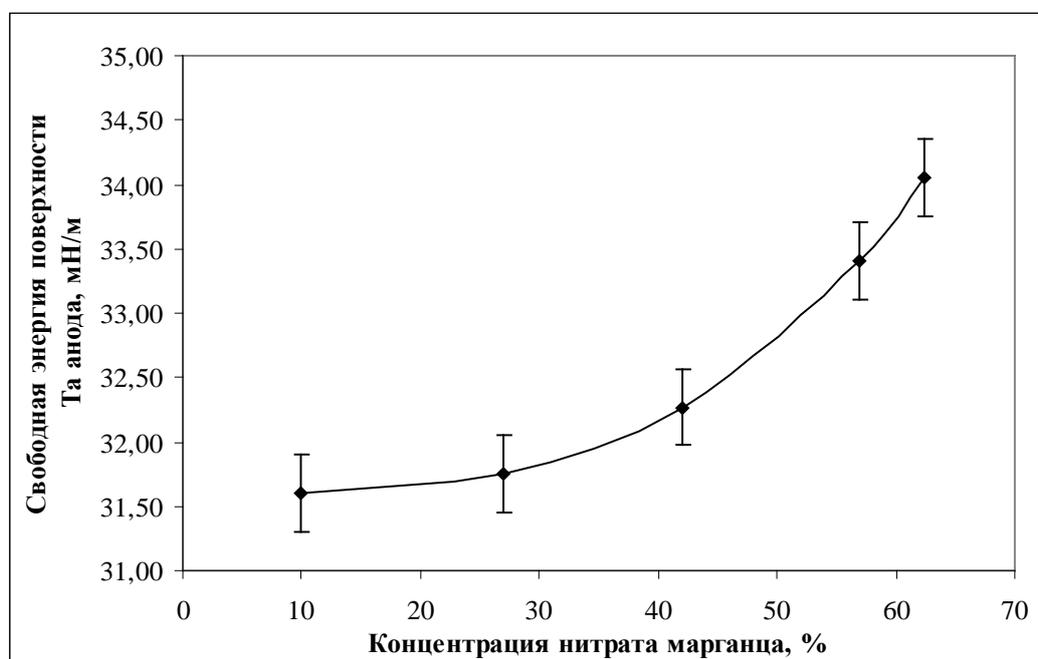


Рис. 2. – График изменения свободной энергии поверхности пористых танталовых анодов с ростом концентрации раствора  $Mn(NO_3)_2$

С помощью количественной оценки свободной энергии пористых танталовых анодов установлено, что с ростом концентрации раствора  $Mn(NO_3)_2$  в исследуемом диапазоне квадратично возрастает и значение свободной энергии (см. рис. 1). Эта зависимость объясняется теорией поверхностных явлений – с увеличением шероховатости поверхности краевой угол смачивания и СЭП растут [9-12]. Другими словами, шероховатая

поверхность с низкой адгезией к жидкой фазе, менее смачиваема, чем гладкая.

На основании СЭП пористого танталового анода и значений поверхностного натяжения нитрата марганца при разных температурах возможно предсказать адгезионные свойства растворов  $Mn(NO_3)_2$  по отношению к твердому аноду конденсатора. Так, исходя из зависимости СЭП от концентрации  $Mn(NO_3)_2$ , в практическом смысле пропитка раствором с концентрацией выше 27% будет малоэффективна.

### **Заключение**

Установленные в работе значения поверхностного натяжения раствора нитрата марганца, угла смачивания и свободной энергии поверхности пористого танталового анода позволяют оценить условия (концентрацию, температуру), при которых процесс пропитки и получения катодного покрытия  $MnO_2$  будет оптимальным.

Найденные значения работы адгезии и когезии растворов нитрата марганца позволяют в дальнейшем прогнозировать пути совершенствования технологии нанесения катодного покрытия  $MnO_2$  на высокопористые танталовые носители, улучшая качество наносимого покрытия и снижая число стадий «пропитки-пиролиз».

### **Литература:**

1. 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.
2. Санников Н.И. Математическое представление характеристик пограничной поверхности межфазного переходного слоя. [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №2. –

Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2012/756> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

3. I.Horacek, T.Zednicek. High CV Tantalum Capacitors - Challenges and Limitations. AVX Czech Republic s.r.o., 2008. – p. 11.
4. Shuhui Liang, Fei Teng. Effect of phase structure of MnO<sub>2</sub> nanorod catalyst on the activity for CO oxidation. J. Phys. Chem. C 2008, 112, 5307-5315.
5. Dawei Liu, Qifeng Zhang. Hydrous manganese dioxide nanowall arrays growth and their Li<sup>+</sup> ions intercalation electrochemical properties. Chem. Mater. 2008, 20, 1376–1380.
6. Заявка на пат. 93002681 РФ, МПК H01G9/00. Способ изготовления оксидно-полупроводникового конденсатора с твердым электролитом / Бедер Л.К. и др.; заявитель и патентообладатель малое инновац.-коммерч. предпр. "АВИ-центр"; №93002681/07, заявл. 14.01.1993; опубл. 10.10.1996.
7. Пат. 2076368 РФ, МПК H01G9/00, H01G9/155. Способ изготовления оксидно-полупроводникового конденсатора. Бездворных Т.В. и др.; заявитель и патентообладатель Тов-во с огран. Ответств. "Юпитер Трэйд энд Финэнси ЛТД" и др.; №93002680/07, заявл. 14.01.1993; опубл. 27.03.1997.
8. Пат. 2073278 РФ, МПК H01G9/00. Способ изготовления оксидно-полупроводниковых конденсаторов. Бедер Л.К. и др.; заявитель и патентообладатель тов-во с огр. ответств. "Юпитер Трэйд энд Финэнси ЛТД"; № 93002681/07, заявл. 14.01.1993; опубл. 10.02.1997.
9. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. – 3-е изд., стереотипное, испр. Перепеч. с изд. 1989г. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.
10. Лановецкий С.В. Исследование процесса нанесения пленок диоксида марганца на танталовую подложку. // Лановецкий С.В. – Химическая промышленность сегодня, 2010. – № 11. – С.6-10.

11. Пойлов В.З., Лановецкий С.В., Кузьминых К.Г., Смирнов С.А., Степанов А.В. Интенсификация процесса пропитки танталовой матрицы растворами нитрата марганца. // Химическая промышленность сегодня, 2010. – № 10. – С.5-10.
12. Лановецкий С.В., Старостин А.Г., Пойлов В.З. Особенности формирования структуры пленочных покрытий в результате терморазложения растворов нитрата марганца. // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. – № 4. – С.125-130.