

ПРИБОРЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ
В ЛАБОРАТОРИЯХ

УДК 681.542

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ
ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

© 2017 г. И. Ф. Гильмутдинов, И. Р. Мухамедшин

Поступила в редакцию 01.09.2016 г.
После доработки 08.09.2016 г.

DOI: 10.7868/S0032816217020173

Зачастую рост кристаллов ионных проводников с требуемым содержанием ионов нестабилен, но их можно получить из кристалла со стабильной концентрацией методами электрохимического синтеза [1]. Разработанный программно-аппаратный комплекс предназначен для электрохимического контроля процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов в кристаллы ионных проводников.

Прибор представляет собой портативный цифровой потенциостат/гальваностат, который может работать в непрерывном и в импульсном режимах. Диапазон рабочих напряжений позволяет применять прибор для синтеза литий-ионных и натрий-ионных проводников. Предусмотрена гибкая настройка параметров импульсных последовательностей. Прибор оборудован графическим индикатором и клавиатурой, что позволяет использовать его также независимо от компьютера.

На рис. 1 приведена блок-схема прибора. Кристалл крепится на рабочий электрод $PЭ$ электрохимической ячейки. Микроконтроллер $TM4C123G$ используется для управления аппаратной частью. Напряжение с выхода 16-битного

цифроаналогового преобразователя $ЦАП$ через буферный каскад $У_1$ подается на вспомогательный электрод $BЭ$ электрохимической ячейки. Напряжение на $BЭ$ и измерительном электроде $ИЭ$ ячейки измеряется 16-битным аналого-цифровым преобразователем $АЦП$. На входе $АЦП$ стоит буферный каскад $У_2$ с высоким входным сопротивлением ($R > 1$ ГОм), который необходим для предотвращения поляризации измерительного электрода. В $У_2$ использована микросхема $LMC6081$. Прибор работает в режиме пропорционально-интегрально-дифференцирующего регулятора. Напряжение на вспомогательном электроде ячейки изменяется таким образом, чтобы поддерживать постоянное напряжение на измерительном электроде или постоянный ток через ячейку. Заряд, протекший через ячейку, вычисляется программно, что позволяет остановить синтез при достижении требуемого содержания ионов в образце. Временные зависимости тока и напряжения на электродах записываются на карту памяти формата SD . Обмен данными с компьютером осуществляется по USB .

Прибор используется для синтеза монофазных кристаллов натриевых кобальтатов Na_xCoO_2 . Ме-

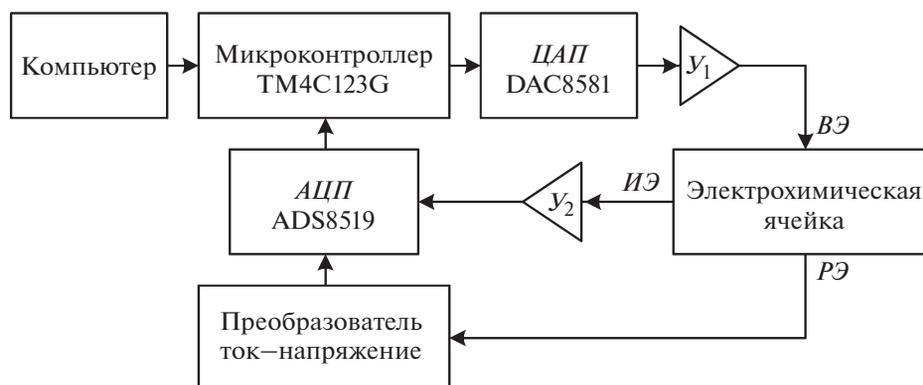


Рис. 1. Блок-схема программно-аппаратного комплекса.

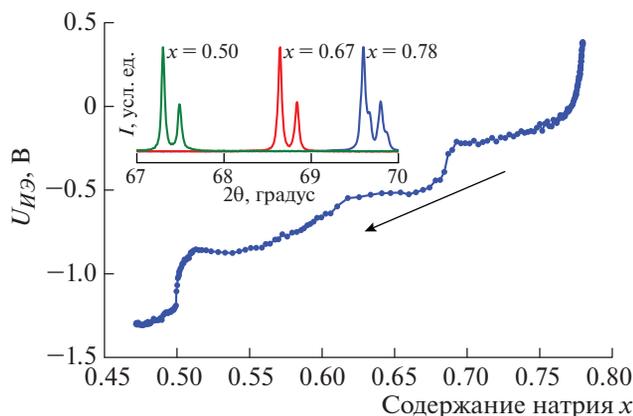


Рис. 2. Напряжение $U_{ИЭ}$ на измерительном электроде при синтезе кристаллов Na_xCoO_2 . На вкладке показаны участки дифрактограмм с рефлексами 008 исходного кристалла с $x = 0.78$ и синтезированных кристаллов с $x = 0.50$ и 0.67 (медный катод, $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$).

тодом зонной плавки с оптическим нагревом удастся вырастить кристаллы с $x \approx 0.78$ [1]. Для электрохимического синтеза кристаллов с другим значением x используется трехэлектродная ячейка с платиновыми электродами. Электролитом является 1 М раствор перхлората натрия NaClO_4 в пропиленкарбонате $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$. На рис. 2 представлена зависимость напряжения на ИЭ от содержания натрия в кристалле. Напряжение на ИЭ изменялось в импульсном режиме от 0.4 до -1.3 В с шагом 10 мВ. После импульса длительностью 1 мин ячейка отключалась на 10 мин для установления равновесного содержания натрия в кристалле, после этого измерялось напряжение на ИЭ. По заряду, протекшему через ячейку, рассчитывалось изменение содержания натрия.

Резкое изменение $U_{ИЭ}$ на рис. 2 соответствует образованию однородных по x фаз с характерным упорядочением натрия [2]. На вкладке к рис. 2 представлены участки рентгеновских дифрактограмм с рефлексами 008 исходного кристалла и полученных кристаллов наиболее изученных фаз с $x = 0.50, 0.67$. Рефлексы сдвоены, так как использовался медный катод с линиями излучения $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Видно, что в выращенном кристалле присутствуют две фазы, так как рефлекс 008 расщеплен, а кристаллы, обработанные электрохимически, монофазны.

Основные технические характеристики. Прибор работает в режиме стабилизации тока или напряжения, обеспечивается поддержка различных импульсных режимов подачи напряжения. Диапазон изменения выходного напряжения ± 4 В с шагом 0.5 мВ. Диапазон изменения выходного тока ± 25 мА с шагом 10 мкА. Минимальная длительность импульса 1 мс.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ №14-02-01213а. И.Ф. Гильмутдинов благодарит ФГБУ «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» за финансирование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mukhamedshin I.R., Gilmutdinov I.F., Salosin M.A., Al-loul H.* // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. № 8. С. 542.
2. *Berthelot R., Carlier D., Delmas C.* // Nature Materials. 2011. V. 10. № 1. P. 74.

Адрес для справок: Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 16а; Казанский федеральный университет, Институт физики. E-mail: Ildar.Gilmutdinov@gmail.com