

Універсальний
потенціостат-гальваностат

MTech SPG-500L

**З програмним керуванням
через USB інтерфейс**



ПАСПОРТ ТА КОРОТКА ІНСТРУКЦІЯ

Львів - 2020

1. Загальний опис

Потенціостат-гальваностат **MTech SPG-500L** (далі "пристрій") – це універсальний прилад для електрохімічних досліджень та аналізу, який може працювати як потенціостат, гальваностат чи потенціометр. Пристрій працює під керуванням програмного забезпечення персонального комп'ютера (ПК). Зв'язок з ПК реалізовано через USB порт.

2. Технічні характеристики

Характеристика	Значення
Діапазон потенціалів роб. електрода (відносно електрода порівняння)	-5...+5 В
Діапазон вихідної напруги	-14 ... +14 В
Швидкість розгортки	0,02 ... 500 мВ/с
Допустима приведена похибка* задання/вимірювання напруги/струму	0,15%
Діапазони струму	±4 ±20 ±100 ±500 мА
Вибір діапазону струму	Програмний
Дискретність задання струму	0,1 мА

*Примітка:

"Приведена похибка" – це відхилення значення величини, приведені до розмаху шкали. Наприклад, приведена похибка 0,15% на діапазоні струму ±20 мА відповідає допустимому абсолютному відхиленню у 0,06 мА (0,15% від 40 мА – розмаху шкали). Вказані значення є граничними – реальні відхилення переважно менші.

3. Комплектація та гарантійні зобов'язання

Потенціостат-гальваностат **MTech SPG-500L** – 1 шт

USB кабель – 1 шт

Кабель живлення під стандартну розетку 220 В – 1 шт

Кабелі для підключення до електродів ХДС чи комірки із зажимами типу "крокодил" – 4 шт (**функціонал кабеля позначено кольором термоусадки на зажимі**)

Кабель для керування зовнішнім пристроєм – 1 шт

Паспорт та інструкція користувача – 1 шт

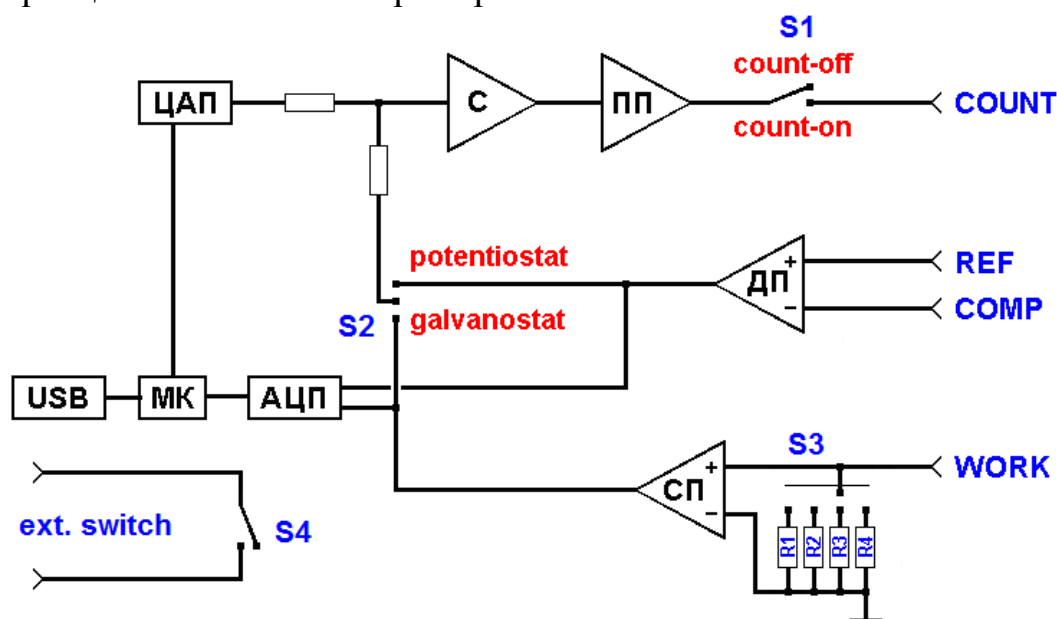
Програмне забезпечення "**MTech SPG-500L**" – 1 шт

Програмне забезпечення "**MTech SPG-500L_cva-chrono**" – 1 шт

Виробник зобов'язаний виконувати безкоштовне гарантійне обслуговування пристрою впродовж 12 місяців після введення в експлуатацію за умови непошкодженості корпусу та пломби-наліпки.

4. Будова та принцип роботи пристрою

Спрощена блок-схема пристрою:



МК – мікроконтролер (процесор пристрою)

ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач

АЦП – аналого-цифровий перетворювач

С – операційний підсилювач-суматор

ПП – підсилювач потужності

ДП – диференційний операційний підсилювач

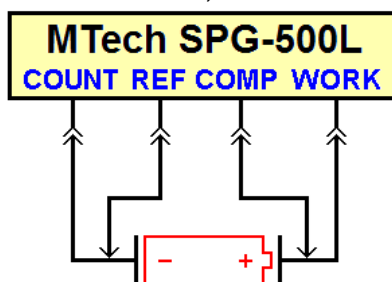
СП – "струмовий" операційний підсилювач

Окрім зазначених на рисунку зв'язків між компонентами пристрою мікроконтролер керує роботою перемикачів S1-S4 (реле). Перемикач S1 відповідає за комутацію (підключення/відключення) струму у комірці. Коли він відключений, то пристрій перебуває в стані "потенціометр" (незалежно від стану перемикача S2) – тобто є пасивним спостерігачем за напругою (різницею потенціалів між COMP і REF). Коли перемикач S1 включений, то пристрій перебуває в стані потенціостат або гальваностат, залежно від перемикача S2.

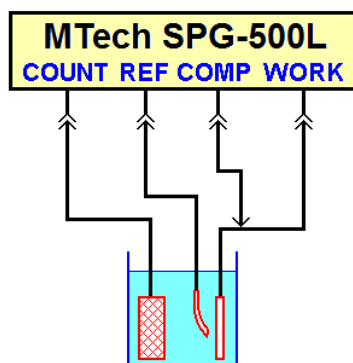
Напруга (різниця потенціалів між COMP і REF) вимірюється за допомогою диференційного підсилювача ДП та першого каналу АЦП. Струм вимірюється в колі робочого електрода (WORK) шляхом вимірювання спаду напруги на одному з резисторів R1-R4. Підсилювач СП разом з цим резистором є перетворювачем "струм-напруга", а вибір потрібного діапазону струмів здійснюється через вибір одного з чотирьох можливих резисторів R1-R4 за допомогою блоку реле S3. Через перемикач S4 пристрій керує зовнішнім допоміжним пристроєм, наприклад мішалкою, системою обертання дискового електрода чи ін. Зв'язок пристрою з керуючою програмою на ПК реалізовано через USB-порт з конвертером RS232-USB на CP2102.

Не залежно від типу комірки (2-, 3- чи 4-електродна) пристрій завжди працює за 4-провідною схемою.

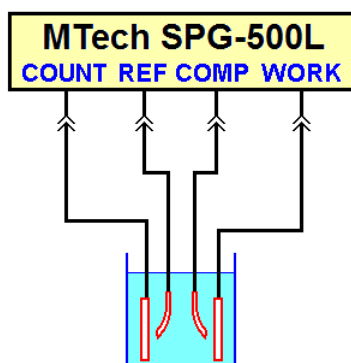
Підключення до 2-електродної системи (наприклад суперконденсатора чи готового елемента живлення):



Підключення до 3-електродної системи (тобто є ще електрод порівняння – класична електрохімічна комірка):

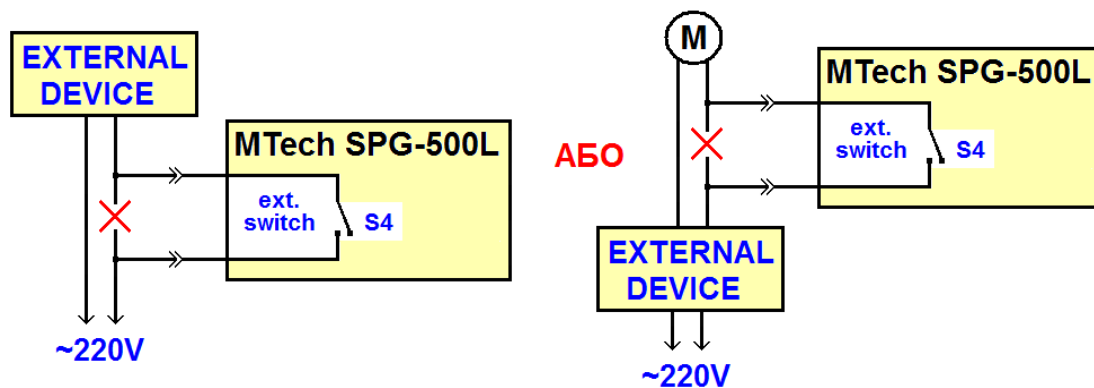


Підключення до 4-електродної системи (два електроди порівняння):



На кінцях кабелів є зажими типу "крокодил" для підключення до електродів. Кабелі струмових електродів (COUNT, WORK) – звичайні, а потенціальних (COMP, REF) – коаксіальні (екрановані) із захисними компачками (не доторкайтесь безпосередньо до зажимів потенціальних кабелів, робіть це через ізоляційний компачок щоб захистити відповідні входи від статичного заряду вашого тіла!). Для зменшення наводок використовуйте екрановані комірки (кабель екранування комірки слід підключити до корпусу роз'єма кабелів).

Для керування зовнішнім допоміжним пристроєм підключіть у розрив лінії його живлення (або в розрив лінії виконавчого механізму, наприклад низьковольтного моторчика) кабель з роз'ємом у гніздо на задній панелі MTech SPG-500L:



Реле S4 може комутувати постійний чи змінний струм до 0,5 А.

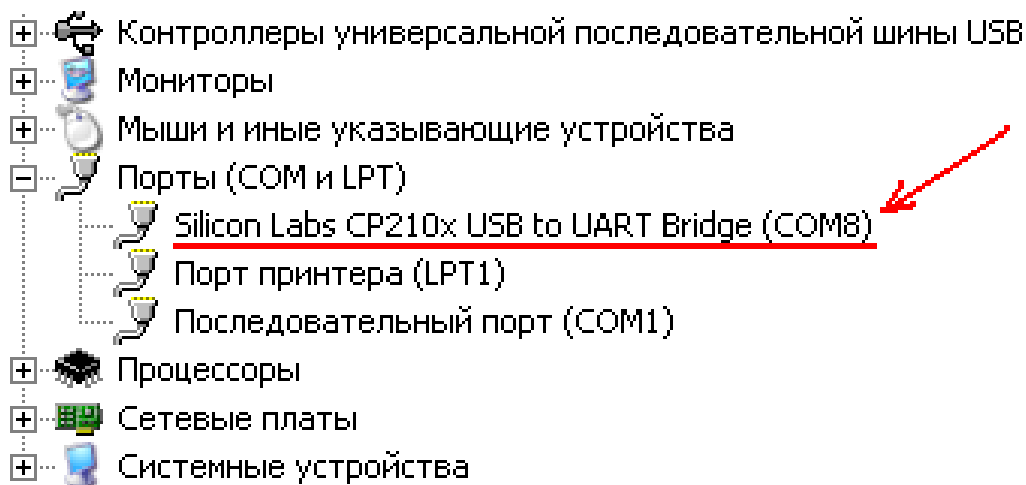
5. Програмне забезпечення

5.1. Встановлення USB драйвера

Файл zip-архіву з інсталятами потрібно розархівувати на жорсткий диск комп'ютера. Пакет складається з інсталяційної папки програми (з файлом setup.exe та ін.) і папки "usb_driver".

Тепер слід встановити USB драйвер для коректного вз'язку пристрою з ПК. У пристрої задіяно стандартний конвертер USB-RS232 на модулі CP2102. Підключіть USB кабель пристрою у вільний USB порт комп'ютера (сам пристрій поки не вмикайте). Якщо на Вашому комп'ютері раніше вже використовувались прилади із USB-RS232 конвертером типу CP210x, то жодних повідомлень комп'ютер не видасть та автоматично підключе відповідний драйвер. Якщо ж комп'ютеру цей конвертер "незнайомий", то він видасть повідомлення про новий пристрій та необхідність встановлення драйверів для нього. При цьому слід вибрати "ручний спосіб" встановлення драйвера із зазначеного місця на диску. В залежності від типу операційної системи слід вказати шлях до папки "winXP-Vista", "win7-8" чи "win10".

Після встановлення драйвера слід з'ясувати номер виділеного системою порту. Для цього перейдіть у **"Пуск / Настройка / Панель управління / Система / Диспетчер устройств / Порты (COM и LPT)"** – там повинен бути рядок типу **"Silicon Labs CP210x USB to UART Bridge (COMx)"**, де **x**–номер порту (на рисунку знизу це 8). Приблизне зображення (залежно від системи Windows):



Запам'ятайте цей номер – він Вам ще знадобиться.

Від'єднайте USB кабель від ПК, тепер слід заінсталювати програмне забезпечення для роботи з пристроєм. **Краще інсталювати програми не у системну папку по-замовчуванню (типу "C:\Program Files\ ... "), а в спеціально виділені папки на не-системному диску (D:\ чи ін.).**

5.2. Встановлення програми "MTech SPG-500L"

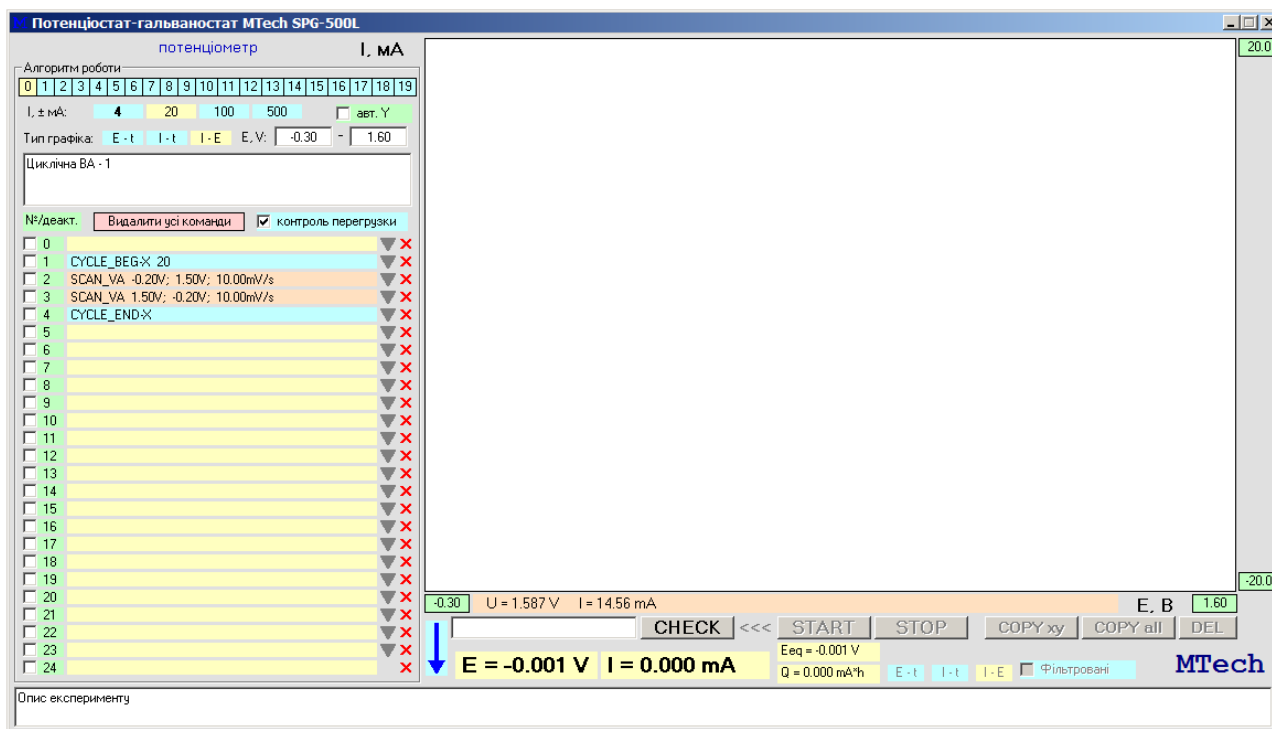
Це універсальна програма для моделі SPG-500L, що дозволяє виконувати різні вимірювання за алгоритмом, який формує сам користувач.

Створіть на не-системному диску папку, в яку слід заінсталювати програмне забезпечення, наприклад "D:\MTech SPG-500L". Запустіть файл setup.exe з папки "install_mtech_spg-500l" і встановіть програму у створену папку. Якщо все зроблено правильно, то папка "MTech SPG-500L" міститиме виконавчий файл "mtech_spg-500L.exe" та деякі інші файли.

У текстовому файлі (port.txt) слід прописати номер порту, який виділила система при встановленні драйвера – зробити це можна в звичайній програмі "блокнот" Вашої операційної системи.

Тепер все готове до початку роботи пристрою з програмою!

Під'єднайте кабель живлення пристрою до стандартної розетки ~220 В – при цьому декілька разів спалахне червона лампочка, що вказує на успішний запуск мікроконтролера пристрою. Коли спалахування припиниться під'єднайте USB кабель пристрою до USB порту персонального комп'ютера (це має бути той самий порт, до якого Ви підключались раніше! В іншому випадку система може виділити інший номер порту) і запустіть основний файл – mtech_spg-500L.exe. Якщо всі попередні дії зроблено правильно, то програма встановить зв'язок з пристроєм і Ви побачите вікно програми:



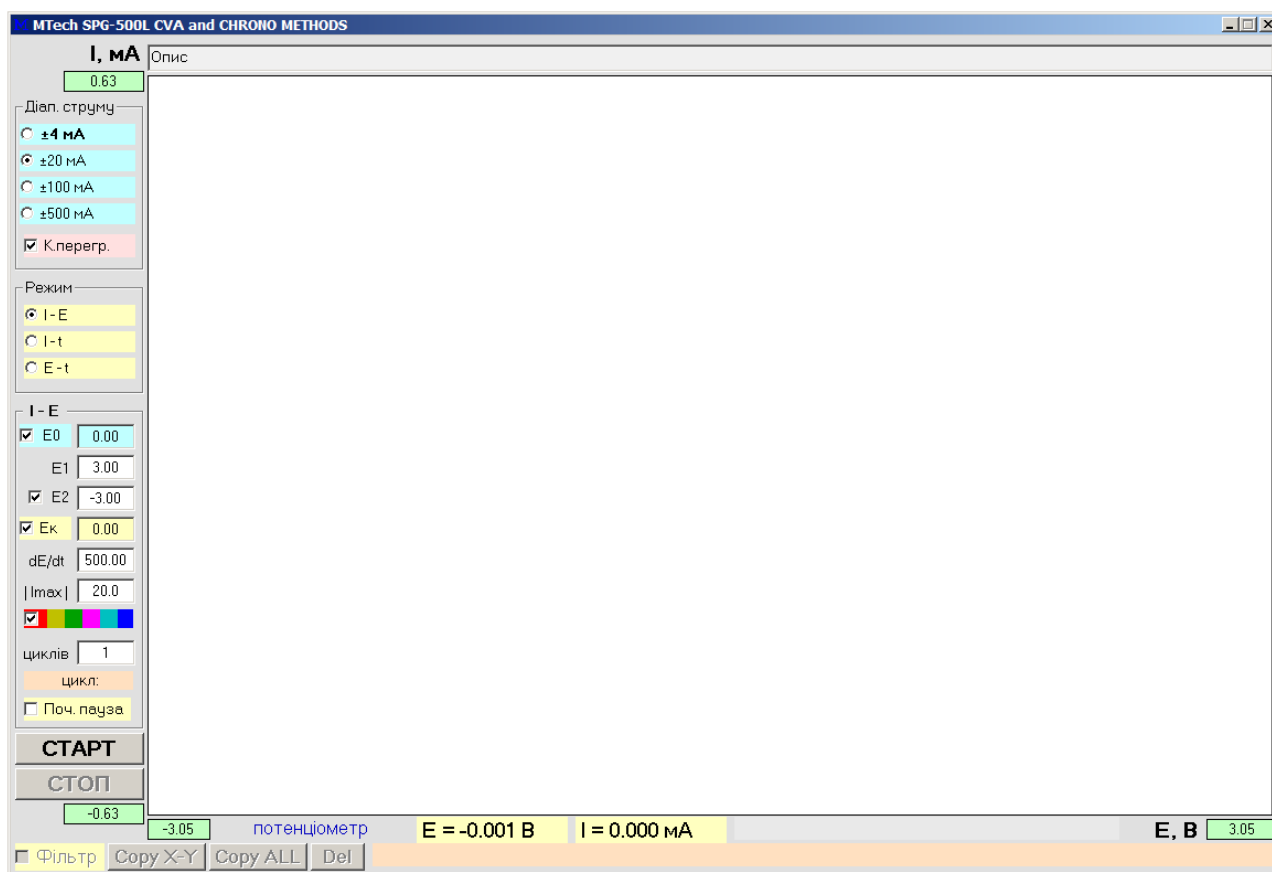
5.3. Встановлення програми "MTech SPG-500L_cva-chrono"

Це більш спеціалізована програма для моделі SPG-500L, яка "заточена" для вимірювання ЦВА та хроно-кривих. Також корисна для препаративного електролізу в нестаціонарних режимах, коли потенціал/струм періодично стрибкоподібно змінюють значення чи навіть полярність.

Процес інсталяції подібний до попереднього. Створіть на не-системному диску папку, в яку слід заінсталювати програмне забезпечення, наприклад "D:\MTech SPG-500L CVA". Запустіть файл setup.exe з папки "install_mtech_spg-500l_cva-chrono" і встановіть програму у створену папку. Якщо все зроблено правильно, то папка "MTech SPG-500L CVA" міститиме виконавчий файл "mtech_spg-500L_cva-chrono.exe" та деякі інші файли.

Аналогічно у текстовому файлі (port.txt) слід прописати номер порту, який виділила система при встановленні драйвера.

Тепер все готове до початку роботи пристрою з програмою! Після запуску файла "mtech_spg-500L_cva-chrono.exe" повинно відобразитись головне вікно цієї програми:



Якщо після вставлення програм щось було зроблено неправильно, то при запуску Ви побачите повідомлення про помилку – слід перевірити відповідність номеру порту, записаного у файлі port.txt, та виділеного системою (Диспетчер устройств / Порты (COM и LPT). Також для коректної роботи програми слід працювати із **стандартною роздільною здатністю монітора – 96 dpi** (96 точок на дюйм). Цей параметр системи можна знайти і змінити у "Панель управління / Екран / Параметры / Дополнительно / Общие".

5.4. Загальний порядок роботи з пристроєм

Загалом послідовність роботи повинна бути такою:

- під'єднати вилку живлення пристрою у стандартну розетку ~220 В, почне спалахувати червона лампочка, що вказує на запуск мікроконтролера та автокалібровку АЦП;
- дочекатись постійного світіння червоної лампочки та під'єднати інтерфейсний кабель пристрою до виділеного USB порту персонального комп'ютера;

– запустити програмне забезпечення "mtech_spg-500L.exe" чи "mtech_spg-500L_cva-chrono.exe" (одночасно може працювати лише одна з цих програм!);

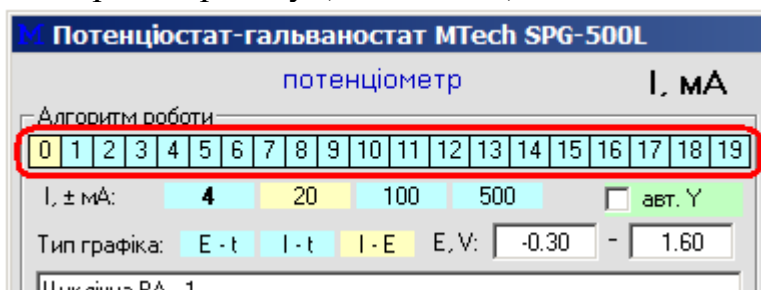
- під'єднати кабелі до досліджуваного ХДС чи електродів комірки;
- виконати заплановані вимірювання;
- від'єднати кабелі пристрою від ХДС чи електродів комірки;
- закрити програмне забезпечення;
- від'єднати інтерфейсний кабель пристрою від USB порту;
- від'єднати вилку кабеля живлення пристрою від розетки.

5.5. Робота з програмою "MTech SPG-500L"

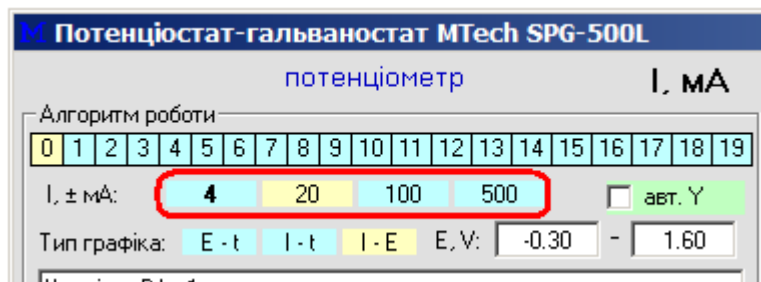
Програмне забезпечення (ПЗ) "MTech SPG-500L" є універсальним і дозволяє користувачу самому формувати весь алгоритм вимірювань згідно певного переліку команд. Це дозволяє повно і гнучко реалізувати усі можливості пристрою. ПЗ запам'ятовує на жорсткому диску 20 алгоритмів користувача (щоб кожного разу не вводити алгоритм заново).

Перед початком вимірювання оператор

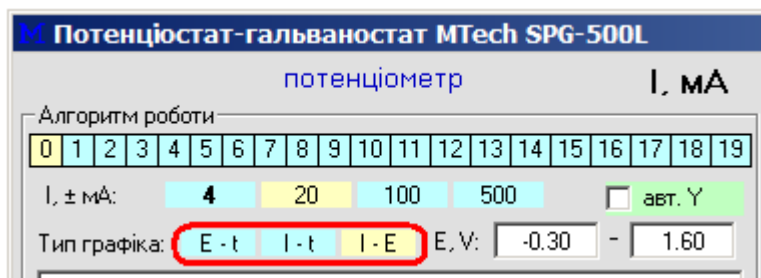
- вибирає номер алгоритму (від 0 до 19):



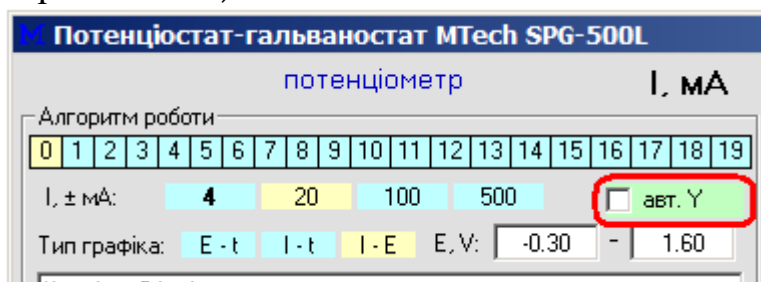
– вказує початковий діапазон струму (в процесі виконання алгоритму його можна змінити спеціальною командою):



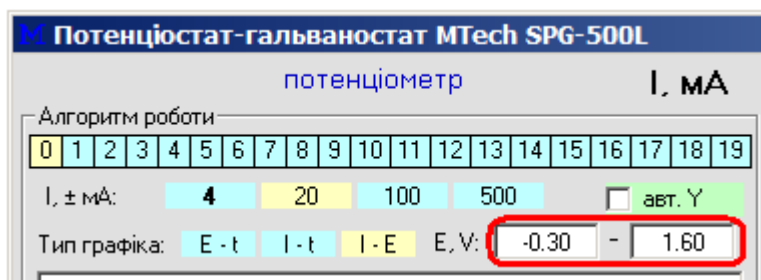
– вибирає тип графіка, який по замовчуванню повинен відображатись в процесі вимірювань (потім його можна змінити вручну):



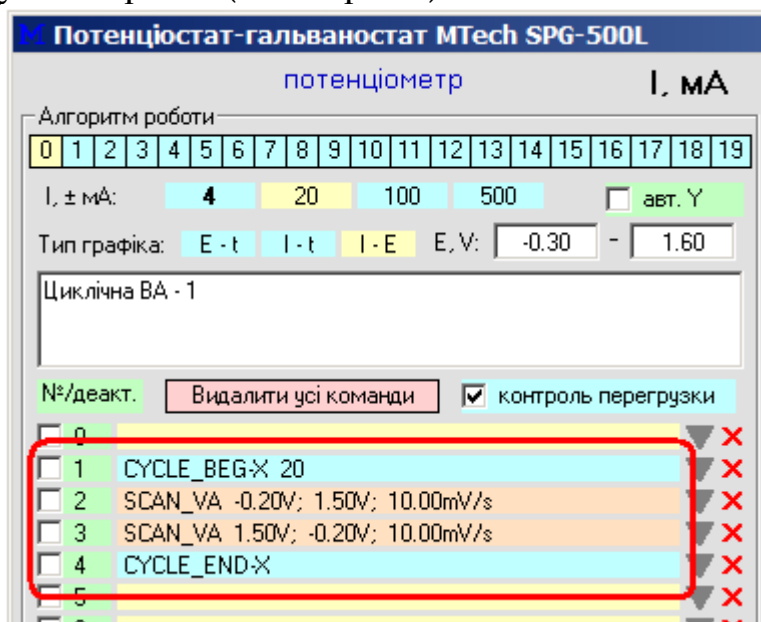
– за бажанням активує опцію "автомасштаб" (під час вимірювань масштаб осі ординат буде автоматично змінюватись так, щоб весь графік поміщався у графічне поле):



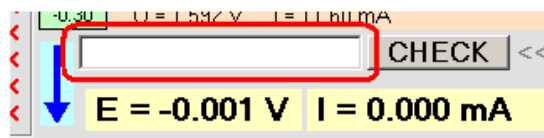
– вказує початковий діапазон потенціалів (масштаб за віссю потенціалу):



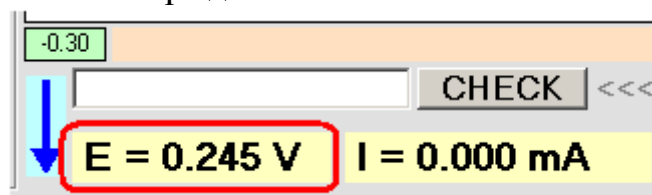
– модифікує алгоритм (за потреби):



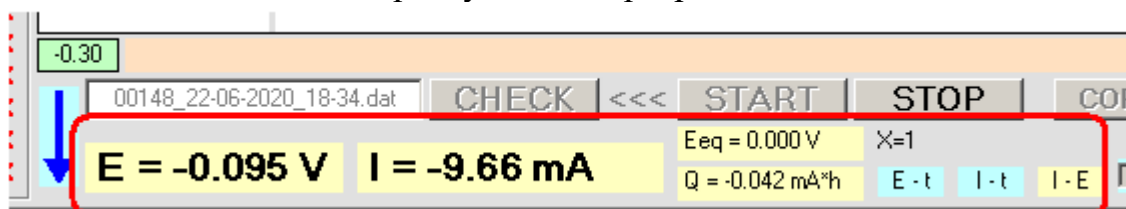
– Також можна вписати короткий опис алгоритму та експерименту, вказати ім'я dat-файлу, в який будуть записуватись результати вимірювань (по замовчуванню ПЗ сформує назву файла за порядковим номером та часом початку експерименту):



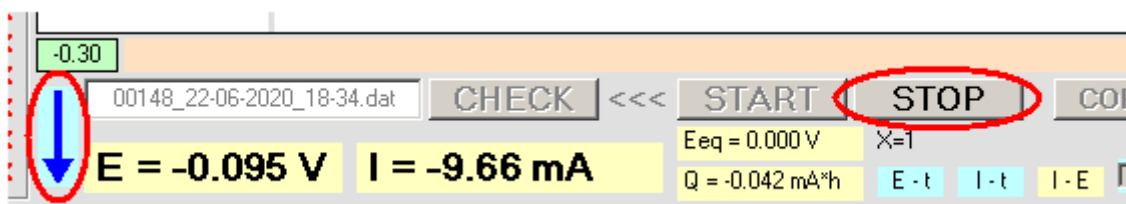
Для використання приладу як звичайного потенціометра/іономіра (наприклад при потенціометричному титруванні) складати алгоритм вимірювань не треба – по-замовчуванню після запуску програми чи після завершення роботи алгоритму вимірювань прилад перебуває саме у стані потенціометра і неперервно відображає поточне значення потенціалу робочого електрода:



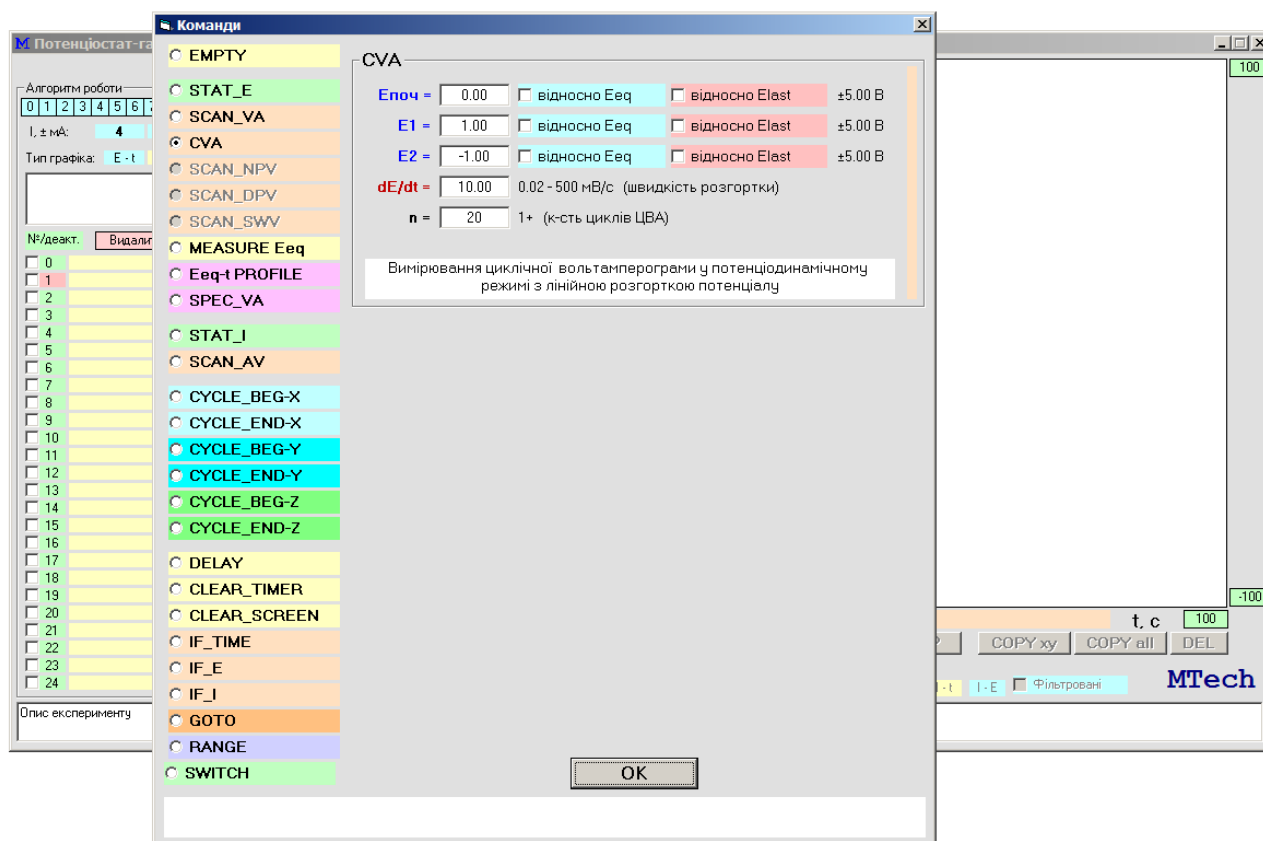
В процесі виконання алгоритму експерименту програма відображає на графічному полі вибраний тип залежності, а також показує поточні значення потенціалу, струму, останнє виміряне значення потенціалу розімкнутого кола (E_{eq}) та кількості електрики (Q). За потреби оператор може змінювати тип відображуваного графіка:



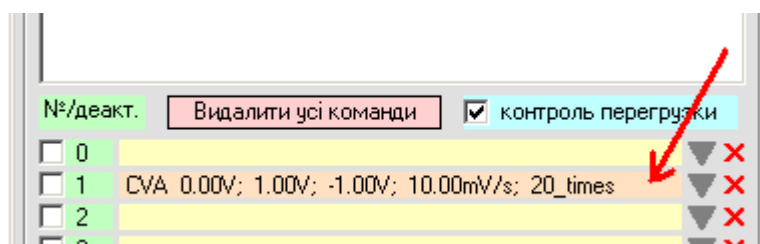
Кліком на синю стрілку можна примусово завершити виконання поточного рядка алгоритму і перейти до наступного, а кнопкою **STOP** одночасно зупинити весь експеримент:



Алгоритм експерименту – це послідовність команд. Детальний опис команд та структури dat-файлу, в який записуються результати вимірювань, викладено в наступному розділі. Щоб ввести команду слід клікнути мишкою у відповідний рядок поля алгоритму. Відкриється окреме вікно з переліком команд – слід вибрати потрібну і вказати значення параметрів (окремі команди є без параметрів, інші мають від 1 до 6 параметрів). При виборі команди у цьому вікні активуються поля параметрів і збоку вказано допустимий діапазон значень кожного параметра:



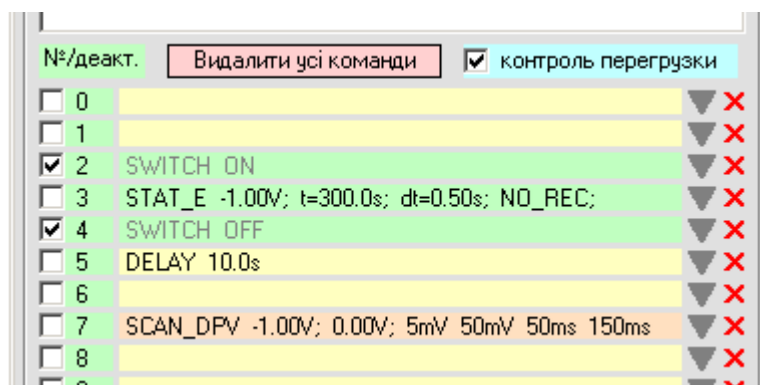
Вказавши всі числові дані слід клікнути кнопку "OK" і відповідна команда буде занесена в алгоритм:



На вищезазначеному рисунку у рядок №1 внесено команду для вимірювання циклічної вольтамперограми.

Команди можна зсувати чи видаляти за допомогою кліків на "V" та "X". Також можна змінити параметри вже введеної команди – кліком на неї знову відкриється вікно команд і вже буде вибрана біжуча команда і її параметри – можна їх змінити і кліком на "ОК" внести відповідні зміни в алгоритм. Порожній рядок алгоритму – це команда "EMPTY".

Є можливість тимчасово деактивувати окремі рядки алгоритму без їх видалення (щоб перевірити як працює алгоритм без цих рядків):



На рисунку вище в алгоритмі деактивовано рядки № 2 і №4.

Потрібні значення потенціалів, можна задавати по-різному: в абсолютних одиницях, відносно потенціалу розімкненого кола (E_{eq}) чи відносно останнього виміряного значення потенціалу в попередньому рядку алгоритму (E_{last}). Вибір типу заданого значення потенціалу реалізують відповідними чекбоксами біля параметру потенціалу:

E =	0.12	☐ відносно E_{eq}	☐ відносно E_{last}	$E = 0,12 \text{ В}$
E =	0.12	☒ відносно E_{eq}	☐ відносно E_{last}	$E = E_{eq} + 0,12 \text{ В}$
E =	0.12	☐ відносно E_{eq}	☒ відносно E_{last}	$E = E_{last} + 0,12 \text{ В}$

Далі приведемо детальний опис системи команд, з яких формують алгоритми досліджень, з типовими прикладами.

5.6. Система команд MTech SPG-500L

Опис змінних

В процесі виконання алгоритму ПЗ запам'ятовує в оперативній пам'яті і записує у dat-файл результати **вимірювань*** як таблицю чисел, кожен рядок якої містить поточні значення таких змінних:

t_all	t_cur	E	I	Q	X	Y	Z	Ncom

*Кожне одиничне **вимірювання** – це додатковий рядок у таблиці.

t_all – змінна "глобального" часу. Показує, скільки секунд пройшло від запуску алгоритму. Поч. значення = 0.

t_cur – змінна "локального" часу. Показує, скільки секунд пройшло від попереднього обнулення цієї змінної командою **CLEAR_TIMER**. Поч. значення = 0. Якщо алгоритм не містить жодної команди **CLEAR_TIMER**, то значення перших двох колонок будуть співпадати (**t_cur** = **t_all**).

E – поточне значення напруги, В (різниця потенціалів між COMP та REF).

I – поточне значення струму, мА у колі. Струм проходить через WORK та COUNT (COMP і REF є потенціальними входами приладу з великим вхідним опором і струм через них мізерний).

Q – поточне значення ємності, мА·год. Цю змінну ПЗ обчислює шляхом інтегрування кривої "I-t_cur". Тобто "прив'язка" за часом є до **t_cur**, а не до **t_all**. При обнуленні локального таймера командою **CLEAR_TIMER** також автоматично обнуляється змінна **Q**.

X, Y, Z – поточні значення лічильників циклів. Алгоритм може містити до 3 циклів, в тому числі вкладених. Тіло кожного циклу (команди, які стоять між **CYCLE_BEG** та **CYCLE_END**) буде виконуватись стільки разів, скільки вказано у параметрі команди **CYCLE_BEG**. А відповідна змінна (**X, Y** та **Z**) показує поточне значення лічильника. Алгоритм може містити лише по одній парі команд – тобто два цикли **X** заборонені (треба робити **X** та **Y**)

Ncom – номер команди в алгоритмі (0-24), якому відповідає даний рядок таблиці.

Ще в пам'яті є дві змінні, які не зберігаються у dat-файлі: **Eeq** (потенціал розімкнутого кола) і **Elast** (останній, виміряний в попередньому рядку алгоритма, потенціал).

Алгоритм – це послідовність 25 команд (рядків), які пронумеровані від 0 до 24. В залежності від типу команди, вона може містити від 0 до 6 параметрів. Можливі стани приладу у процесі виконання алгоритму:

potentiostat / galvanostat (підтримується напруга між COMP та REF чи струм через WORK та COUNT)

count-on / count-off (вихід COUNT включений чи виключений). При **count-off** прилад не підтримує ні напругу ні струм – фактично він є в стані пасивного спостерігача (потенціометр) і може міряти **E**.

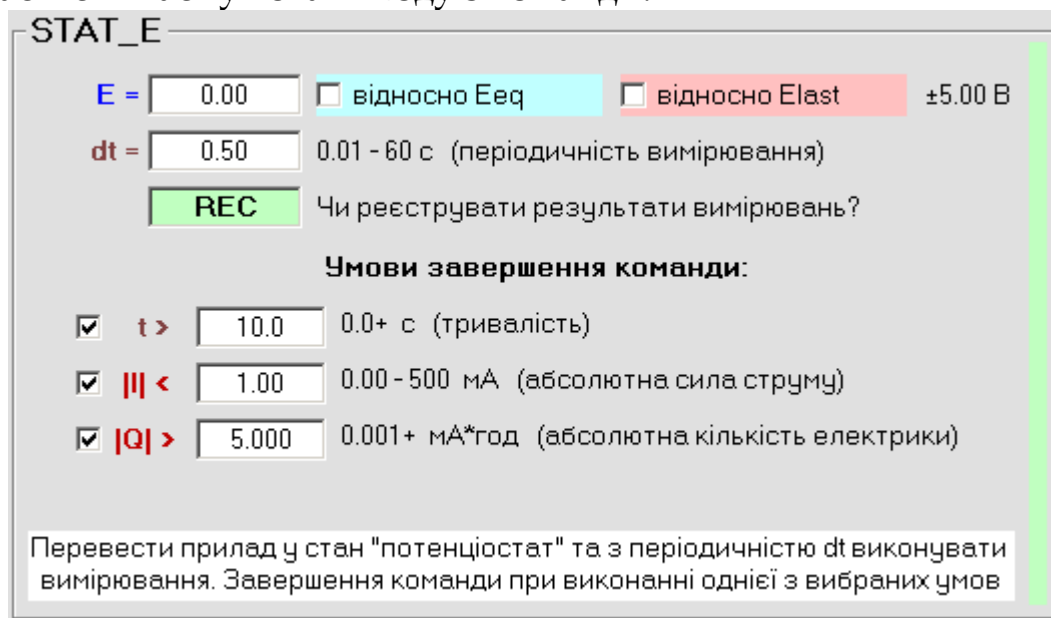
EMPTY

Це "порожня" команда, яка не передбачає жодних дій з боку пристрою. В алгоритмі вона не позначається (чистий рядок). Командами EMPTY можна розділяти корисні команди для кращого візуального сприйняття алгоритму.

Команди стаціонарних режимів

STAT_E

Команда "Потенціостат" – вона стабілізує потенціал робочого електрода впродовж заданого часу та здійснює вимірювання поки не виконається якась умова виходу з команди:



STAT_E

E = ☐ відносно Eeq ☐ відносно Elast ±5.00 В

dt = 0.01 - 60 с (періодичність вимірювання)

REC ☒ Чи реєструвати результати вимірювань?

Умови завершення команди:

☒ **t >** 0.0+ с (тривалість)

☒ **I <** 0.00 - 500 мА (абсолютна сила струму)

☒ **|Q| >** 0.001+ мА*год (абсолютна кількість електрики)

Перевести прилад у стан "потенціостат" та з періодичністю dt виконувати вимірювання. Завершення команди при виконанні однієї з вибраних умов

E – потенціал;

dt – періодичність вимірювання;

REC/NO_REC – чи потрібно зберігати виміряні точки у пам'яті і файлі? (В деяких випадках за допомогою цієї команди фактично виконують пробопідготовку і тому немає потреби зберігати виміряні точки. Наприклад у методі інверсійної вольтамперометрії першим етапом є накопичення продуктів відновлення на робочому електроді з наступним вимірюванням ВА їх анодного розчинення і на етапі накопичення немає потреби реєструвати результати вимірювань);

t – умова завершення команди за тривалістю. Якщо цю умову не активовано, то команда виконуватиметься безмежно довго (поки оператор вручну не здійснить перехід на наступний рядок алгоритму чи взагалі зупинить виконання всього алгоритму). Якщо умову активовано, але тривалість вказана нульова (0 с), то пристрій перейде у стан

"потенціостат" із заданим потенціалом і відразу завершить виконання команди;

II – умова завершення команди за струмом (якщо абсолютне значення струму стане меншим за вказане). Прикладом застосування цієї умови може бути циклування ХДС методом CCCV – етап CV (потенціостатичне дозарядження чи дорозрядження) часто реалізують саме цією командою поки абсолютний струм не зменшиться до вказаного граничного значення;

IQ – умова завершення команди за кількістю електрики (наприклад, коли треба обмежити кількість "залитої" чи одержаної з ХДС електрики).

STAT_I

Команда "Гальваностат"/"Потенціометр" – вона стабілізує струм робочого електрода впродовж заданого часу та здійснює вимірювання поки не виконається якась умова виходу з команди:

STAT_I

I = ±500 мА (якщо 0, то перейти в реж. "потенціометр")

dt = 0.01 - 60 с (періодичність вимірювання)

☒ **REC** Чи реєструвати результати вимірювань?

Умови завершення команди:

☒ **t** > 0.0+ с (тривалість)

☒ **E** > ☐ відносно Eeq ☐ відносно Elast ±5.00 В

Переводить прилад у стан "гальваностат", з періодичністю dt здійснює вимірювання. Завершення команди при виконанні однієї з вибраних умов

I – струм. Якщо вказано струм 0, то пристрій переходить у стан "Потенціометр", тобто вимикає комірку (S1 count-off)!

dt – періодичність вимірювання;

REC/NO_REC – чи потрібно зберігати виміряні точки у пам'яті і файлі? (аналогічно, як і для команди STAT_E);

t – умова завершення команди за тривалістю. Якщо цю умову не активовано, то команда виконуватиметься необмежено довго (поки оператор вручну не здійснить перехід на наступний рядок алгоритму чи взагалі зупинить виконання всього алгоритму). Якщо умову активовано, але тривалість вказана нульова (0 с), то пристрій перейде у стан "гальваностат"/"потенціометр" і відразу завершить виконання команди;

E – умова завершення команди за потенціалом (якщо потенціал E стане меншим/більшим за вказане значення). Прикладом застосування цієї умови може бути циклування ХДС методом СС – етап СС (гальваностатичне заряджання чи розряджання) реалізують саме цією командою поки напруга на ХДС не досягне вказаного граничного значення;

Команди динамічних режимів (розгортки)

SCAN_VA

Команда "Потенціодинамічна вольтамперометрія" – пристрій у режимі "потенціостат" здійснює лінійну розгортку потенціалу робочого електрода від $E_{\text{поч}}$ до $E_{\text{кін}}$ із зазначеною швидкістю розгортки (dE/dt):

SCAN_VA

$E_{\text{поч}} =$	0.00	☐ відносно E_{eq}	☐ відносно E_{last}	± 5.00 В
$E_{\text{кін}} =$	1.00	☐ відносно E_{eq}	☐ відносно E_{last}	± 5.00 В
$dE/dt =$	10.00	0.02 - 500 мВ/с (швидкість розгортки)		

Умова дочасного завершення команди:

☒ **III >** 0.00 - 500 мА (абсолютна сила струму)

Вимірювання вольтамперограми у потенціодинамічному режимі з лінійною розгорткою потенціалу

Виконання розгортки може бути завершено дочасно, якщо активовано умову – досягнення певного граничного струму **III**. Ця умова корисна, наприклад, при реалізації циклічної вольтамперометрії (ЦВА), коли треба автоматично змінювати напрям розгортки при досягненні певного граничного струму.

CVA

Команда "Потенціодинамічна циклічна вольтамперометрія". Якщо немає потреби дочасно змінювати напрям розгортки потенціалу у ЦВА, то таке дослідження можна реалізувати за допомогою однієї команди, в параметрах якої зазначають усі три потенціали, швидкість розгортки і необхідну кількість циклів:

CVA

Eпотч = ☐ відносно Eeq ☐ відносно Elast ±5.00 В

E1 = ☐ відносно Eeq ☐ відносно Elast ±5.00 В

E2 = ☐ відносно Eeq ☐ відносно Elast ±5.00 В

dE/dt = 0.02 - 500 мВ/с (швидкість розгортки)

n = 1+ (к-сть циклів ЦВА)

Вимірювання циклічної вольтамперограми у потенціодинамічному режимі з лінійною розгорткою потенціалу

Розгортка потенціалу відбувається за такою схемою:

$(E_{\text{потч}} \rightarrow E1 \rightarrow E2 \rightarrow E_{\text{потч}})_n$

SPEC_VA

Команда "Потенціодинамічна вольтамперометрія з нелінійною розгорткою". За цією командою відбувається потенціодинамічне вимірювання ВА, але не з лінійною розгорткою – потенціал змінюється згідно профіля, який задано у файлі eeq-t_prof.dat, який має бути у папці програми. Файл цього профіля можна попередньо одержати за допомогою команди **Eeq-t PROFILE** або взагалі змоделювати математично – головна вимога щоб крок за часом був не менше 0,05 с:

SPEC_VA

Вимірювання ВА з розгорткою E-t згідно профіля у файлі eeq-t_prof.dat

Eeq-t PROFILE

Це команда для вимірювання профіля E-t і запису файлу eeq-t_prof.dat, який необхідний для команди **SPEC_VA**. Фактично відбувається вимірювання потенціалу розімкнутого кола в часі. Тобто пристрій при цьому перебуває у стані "потенціометр" (S1 count-off):

Eeq-t PROFILE

dt = 0.05 - 1 c

Умови реєстрації результатів вимірювання:

|dE| > 1 - 10.0 мВ (мінімальна зміна потенціалу Eeq)

|E| < 0 - 5.00 В (абс. значення потенціалу Eeq)

Умова завершення команди:

dt max > 10+ c (якщо за цей час E не зміниться хоча б на dE)

Вимірювання залежності Eeq - t

Вимірювання потенціалу відбувається з часовим кроком **dt**, але вимірювання точка фіксується лише в тому випадку, якщо потенціал змінився хоча б на **|dE|** і абсолютне значення потенціалу менше за **|E|**. Необхідність останньої умови зумовлена тим, що часто таке вимірювання розпочинають ще до занурення робочого електроду у розчин. Коли ж робочий електрод не має гальванічного контакту з розчином, то його потенціал є невизначеним і формально значення можуть досягати навіть крайніх меж (+5 чи -5 В) – щоб не фіксувати ці хибні значення потенціалу і призначена ця умова.

Команду **Eeq-t PROFILE** також зручно використовувати для довготривалого вимірювання дрейфу рівноважного потенціалу досліджуваного металу/сплаву у певному корозійному середовищі. Для цього ж підходить і команда **STAT_I** з нульовим значенням струму, але вона менш зручна, бо фіксуватиме усі точки без огляду на величину зміни потенціалу – якщо вимірювання буде дуже тривалим, то і кількість точок буде надто великою.

SCAN_AV

Команда "Гальванодинамічна вольтамперометрія". Це єдина команда з гальванодинамічним типом розгортки. Пристрій у режимі "гальваностат" здійснює лінійну розгортку струму робочого електрода від $I_{\text{поч}}$ до $I_{\text{кін}}$ із зазначеною швидкістю розгортки (dl/dt):

SCAN_AV

$I_{\text{поч}}$ =

-50.00

±500 мА

$I_{\text{кін}}$ =

50.00

±500 мА

dl/dt =

10.0

0.1 - 10000 мкА/с (швидкість розгортки)

Вимірювання вольтамперограми у гальванодинамічному режимі з лінійною розгорткою струму

Вимірювання вольтамперної залежності у гальванодинамічному варіанті найчастіше використовують при дослідженні об'єктів з малим внутрішнім опором, наприклад суперконденсаторів.

Команди організації циклів

CYCLE_BEG-X / CYCLE_END-X
CYCLE_BEG-Y / CYCLE_END-Y
CYCLE_BEG-Z / CYCLE_END-Z

Пара відповідних команд CYCLE_BEG та CYCLE_END використовується для організації циклу, тобто багаторазового виконання однотипних вимірювань, наприклад у циклічній вольтамперометрії. Усі команди, що стоять між **CYCLE_BEG-X** та **CYCLE_END-X** будуть виконані стільки разів, скільки вказано у параметрі команди **CYCLE_BEG-X**. Наприклад, у такому алгоритмі:

№/деакт.	Команда	Контроль перегрузки
☐ 0		☐
☐ 1		☐
☐ 2	CYCLE_BEG-X 15	☐
☐ 3	команда 1	☐
☐ 4	команда 2	☐
☐ 5	CYCLE_END-X	☐
☐ 6		☐
☐ 7		☐
☐ 8		☐
☐ 9		☐

умовні команди №1 і №2 будуть виконані 15 разів.

В одному алгоритмі може бути лише одна пара відповідних команд циклу CYCLE_BEG та CYCLE_END. Якщо потрібно реалізувати послідовний чи вкладений цикл, то слід використовувати цикли різних типів (X, Y, Z). Наприклад, у такому алгоритмі:

№/деакт.	Команда	Контроль перегрузки
☐ 0		☐
☐ 1		☐
☐ 2	CYCLE_BEG-Y 5	☐
☐ 3	команда 1	☐
☐ 4	CYCLE_BEG-X 4	☐
☐ 5	команда 2	☐
☐ 6	CYCLE_END-X	☐
☐ 7	CYCLE_END-Y	☐
☐ 8		☐
☐ 9		☐
☐ 10		☐

умовна команда №1 буде виконана 5 разів, а команда №2 – 20 разів (5x4=20).

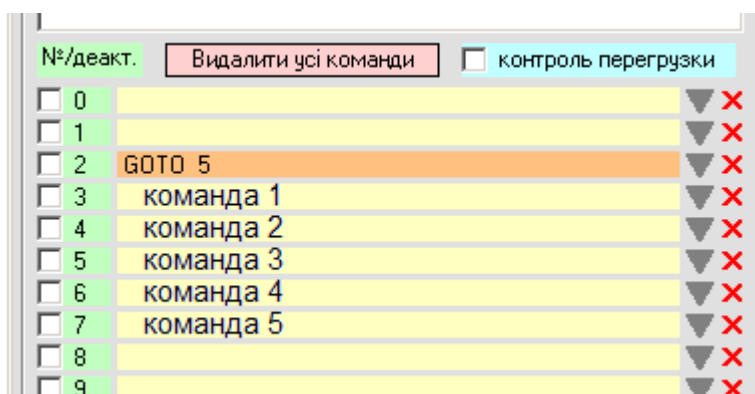
Команди переходів

Інколи є потреба змінити хід виконання алгоритму, наприклад коли виконується якась умова (або і безумовно). Команди переходів зазначають, на який рядок алгоритму слід перейти.

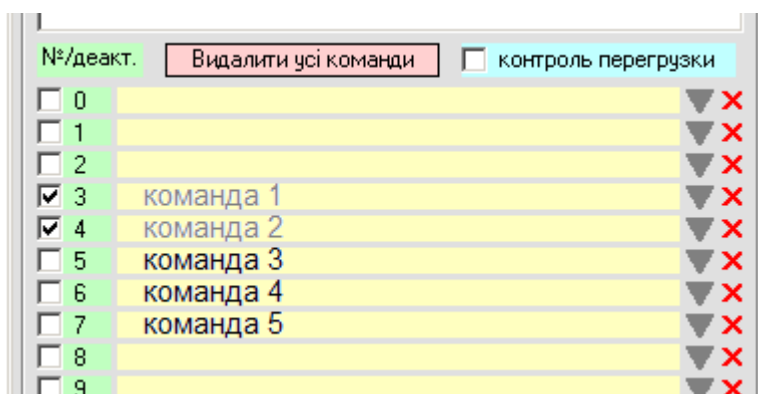
Безумовний перехід

GOTO

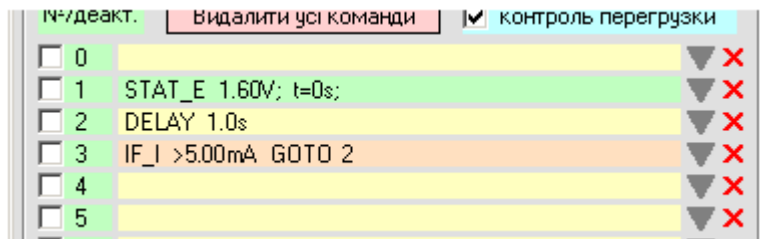
За цією командою виконання алгоритму переходить на рядок, номер якого вказаний у параметрі цієї команди. Інколи команду GOTO зручно використовувати тимчасово, коли треба "спробувати" алгоритм без певної кількості початкових команд не видаляючи самі команди (щоб потім знову їх не вносити). Наприклад, додавши команду GOTO 5 у цей алгоритм можна перевірити як він виконується без перших двох команд:



Хоча те саме можна досягнути просто деактивувавши ці рядки:

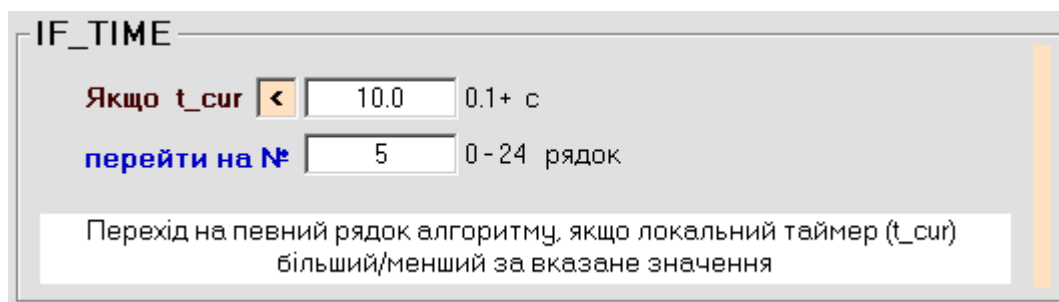


Наприклад, у такому алгоритмі пристрій потенціостатує робочий електрод (чи ХДС) при потенціалі 1,6 В і щосекунди перевіряє струм в колі – коли він стане меншим за 5 мА, то виконання алгоритму завершиться:



Перехід за тривалістю

IF_TIME



За цією командою пристрій перевіряє значення локального таймера (t_{cur}) і якщо воно менше/більше за вказане значення, то здійснює перехід на вказаний рядок алгоритму. Якщо ж умова не виконується, то буде перехід на наступний рядок алгоритму.

Допоміжні команди

Оновлення змінної Eeq

MEASURE Eeq

У змінній **Eeq** ПЗ запам'ятовує потенціал розімкнутого кола. Він автоматично вимірюється перед початком виконання алгоритму. Однак, в процесі виконання алгоритму цей потенціал може змінюватись. Якщо в окремих командах потенціали задані з прив'язкою до **Eeq**, то важливо щоб у змінній **Eeq** було "свіже" значення. Тому перед цим варто поставити команду **MEASURE Eeq**, яка розімкне коло (S1 count-off) на вказаний час і виміряє поточне значення потенціалу **Eeq**:

MEASURE Eeq

пауза 0.01-10 с

Розімкнути коло на вказаний час і виміряти потенціал Eeq

Пауза після розриву кола і перед вимірюванням потенціалу необхідна для того, щоб потенціал "заспокоївся" і набув своє "рівноважне" значення.

Команда затримки

DELAY

Інколи є потреба зробити паузу у виконанні алгоритму:

DELAY

t = 0.1+ с (тривалість паузи)

Пауза - прилад зберігає свій поточний стан впродовж зазначеного часу

Пристрій зберігає свій поточний стан впродовж зазначеного часу не виконуючи жодних вимірювань.

Перезапуск локального таймера

CLEAR_TIMER

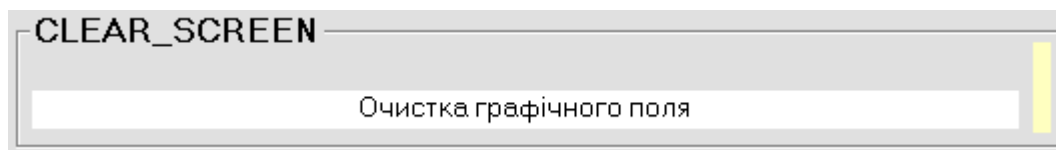
CLEAR_TIMER

Перезапуск локального таймера (обнулення змінних t_cur і Q)

Локальний таймер (t_cur) в основному використовують для контролю пропущеної/одержаної електрики (Q), яка обчислюється ПЗ шляхом інтегрування кривої I-t_cur. У циклічних експериментах, наприклад при циклуванні ХДС, зручно коли ємність обчислюється і реєструється окремо для кожного етапу заряджання/розряджання – саме для цього на початку кожного етапу ставлять команду **CLEAR_TIMER**.

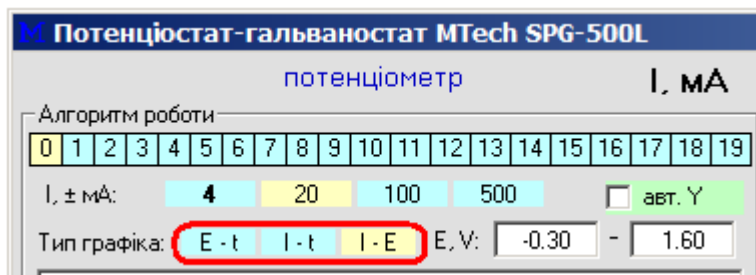
Очистка графического поля

CLEAR_SCREEN

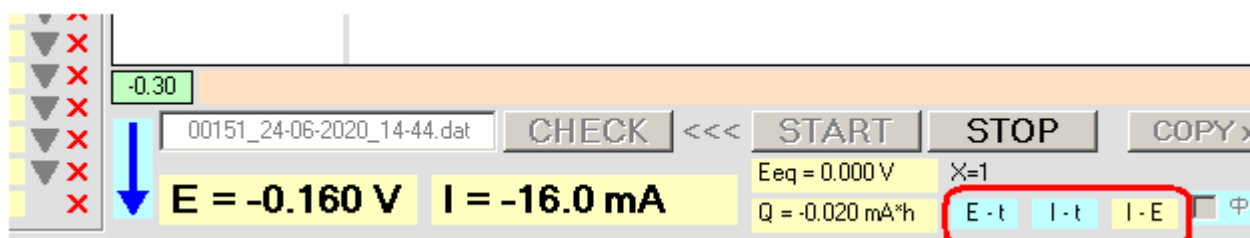


На графическом поле ПЗ отображает выбранную кривую для визуального контроля эксперимента. У циклических экспериментах, например при циклировании ХДС, удобно когда на экране отображается лишь кривая для текущего этапа зарядки или разрядки, потому целесообразно на начало каждого этапа поставить команду **CLEAR_SCREEN**. В другом случае графическое поле быстро "захламится" многими кривыми, что наложатся одна на одну. Важно понимать, что это влияет лишь на отображение графического окна и не влияет на сохранение результатов измерения в памяти ПК и на жестком диске.

Кривая, которая по умолчанию будет отображаться в процессе выполнения, задается в соответствующем поле параметров алгоритма:



Однако, для нужд в процессе выполнения алгоритма (или после его завершения) оператор может довольно изменять тип отображаемого графика кликом на соответствующее поле под графическим окном:

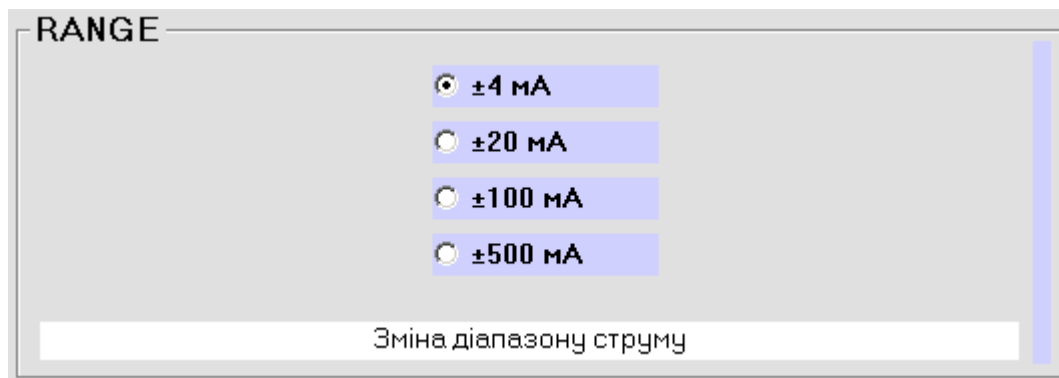


Команда **CLEAR_SCREEN** очищает графическое поле независимо от того, какой тип графика отображается на нем. ПЗ помнит момент, когда графическое поле было очищено – то есть, когда оператор (после того, как выполнена эта команда) переключит тип графика, то он увидит кривую, "нарисованную" уже после момента, когда поле было очищено.

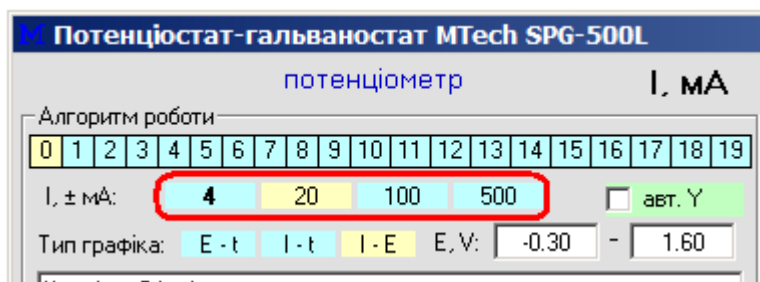
Зміна робочого діапазону струму

RANGE

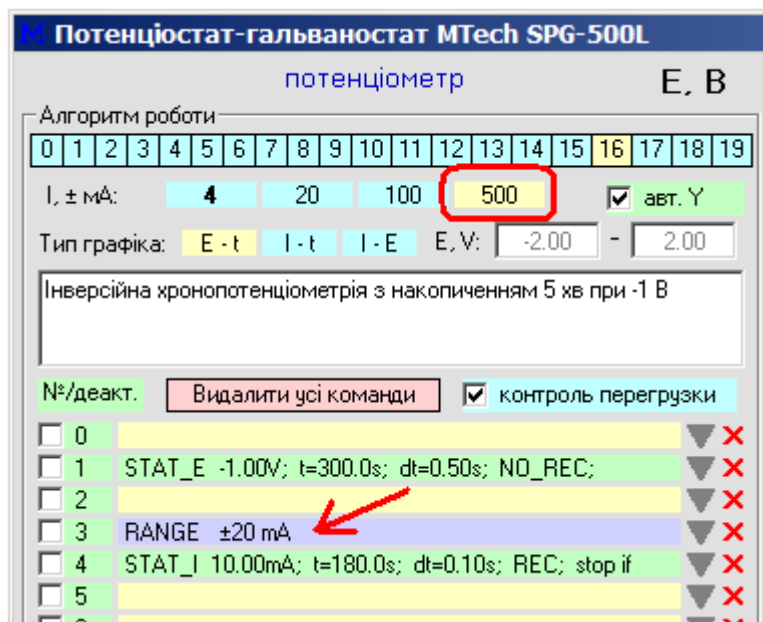
Іноколи є потреба для забезпечення найвищої точності вимірювання/задання струму змінити його робочий діапазон:



Діапазон струму, на якому по-замовчуванню виконуватимуться вимірювання в процесі роботи алгоритму, задається у відповідному полі параметрів алгоритму:



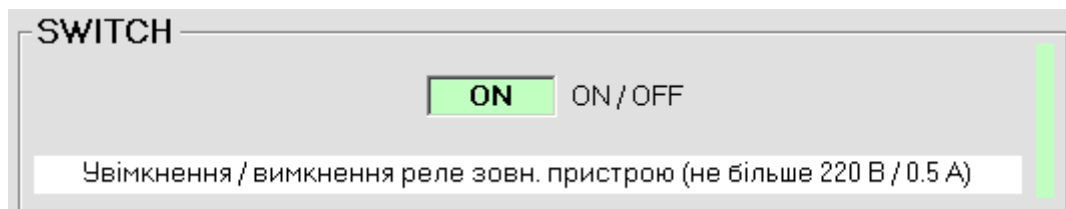
Однак, перед виконанням певних команд може бути доцільним змінити цей діапазон для забезпечення найвищої точності. Наприклад у методі інверсійної хронопотенціометрії з накопиченням першою "пробопідготовчою" фазою переважно є потенціостатичне накопичення продуктів відновлення на робочому електроді, а наступною "аналітичною" фазою є гальваностатичне окиснення накопичених продуктів з реєстрацією кривої E-t. Обмежувати струм першої фази переважно немає сенсу, тому для алгоритму вибирають максимальний діапазон струму (в цій моделі пристрою це ± 500 мА). А от для останньої "аналітичної" фази анодного розчинення бажано щоб діапазон струму найкраще відповідав самому значенню струму. Якщо, для прикладу, струм анодного розчинення дорівнює 10 мА, то є сенс перед цим переключитись на діапазон ± 20 мА – це забезпечить вищу точність і стабільність цього струму (порівняно з діапазоном ± 500 мА):



Керування зовнішнім пристроєм

SWITCH

Цією командою можна вмикати/вимикати реле S4, яке керує зовнішнім пристроєм (підключається через роз'єм на задній панелі пристрою):



По-замовчуванню це реле завжди вимкнуте, оскільки на початку і після завершення виконання алгоритму пристрій його автоматично вимикає.

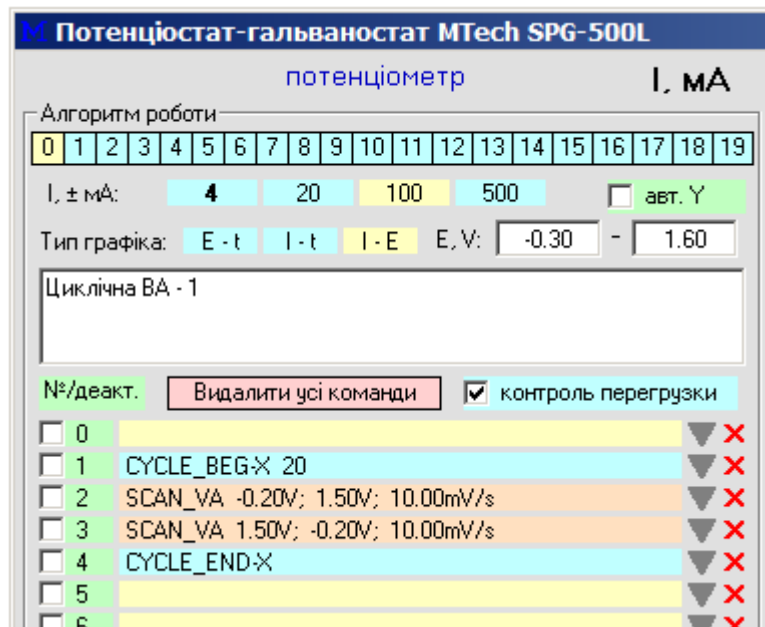
Зовнішнім пристроєм найчастіше виступає мішалка (для перемішування розчину) чи система обертання дискового робочого електрода. Окремі етапи алгоритму, наприклад фаза накопичення у інверсійній вольтамперометрії, можуть потребувати включеного зовнішнього пристрою. Інші ж фази експерименту, наприклад анодне розчинення накопичених продуктів, повинні виконуватись при вимкнутому зовнішньому пристрою.

Далі розглянемо типові приклади алгоритмів.

Приклад 1. Циклічна вольтамперометрія-1

Завдання. Виміряти циклічну вольтамперограму (20 циклів) в межах потенціалу $-0,2...+1,50$ В зі швидкістю розгортки 10 мВ/с. Почати розгортку при потенціалі $-0,2$ В.

Алгоритм.



Пояснення.

Щодо загальних налаштувань. Вибрано робочий діапазон струмів (± 100 мА) та вказано, який графік по-замовчуванню виводити в процесі вимірювань ("I-E" – залежність струму від потенціалу роб. електрода). "Автомасштаб" не активовано – отже межі за віссю струму відповідатимуть повному робочому діапазону (± 100 мА) від самого початку вимірювань.

Оскільки потенціал буде змінюватись в межах від $-0,2$ до $+1,5$ В, то межі за віссю потенціалів задано $-0,30...+1,60$ В (із запасом по $0,1$ В щоб крива не "впиралась" у межі рисунка).

Під час вимірювання вольтамперограми прилад працює в режимі "потенціостат", тому програма автоматично активувала опцію "контроль перегрузки" і бажано її не знімати. Це захисна функція, яка вказує приладу примусово зупинити виконання поточного рядка алгоритму, якщо струм вийде за допустимі межі вибраного діапазону (± 100 мА).

Щодо команд. Оскільки дослідження циклічне, то першою і останньою командою є CYCLE_BEG-X та CYCLE_END-X, відповідно. В параметрі першої команди вказано "20" – тобто тіло циклу (те, що є

між цими двома командами) буде виконано 20 разів. Для вимірювання ВА тіло циклу містить дві команди SCAN_VA ("потенціодинамічна вольтамперометрія"). Першою командою вимірюється ВА з розгорткою в анодному напрямку (від -0,2 до +1,5 В), а другою – в зворотньому (від +1,5 до -0,2 В) зі швидкістю 10 мВ/с.

Приклад 2. Циклічна вольтамперометрія-2

Часто при вимірюванні ЦВА розгортку розпочинають не з крайнього значення потенціалу, а з потенціалу розімкнутого кола (рівноважного/стаціонарного, Eeq). Це дозволяє уникнути початкового стрибка ємнісного струму, зумовленого перезарядженням ПЕШ.

Завдання. Виміряти циклічну вольтамперограму (20 циклів) в межах потенціалу -0,2...+1,50 В зі швидкістю розгортки 10 мВ/с. Почати розгортку з потенціалу розімкнутого кола.

Алгоритм.



Пояснення.

Щодо загальних налаштувань – аналогічно, як в попередньому прикладі, але чекбокс "автомасштаб" активовано – отже межі за віссю струму будуть автоматично змінюватись в процесі вимірювання.

Щодо команд. Тіло циклу залишилось незмінним, але додали ще одну команду SCAN_VA перед циклом для початкової розгортки від Eeq до вибраної межі. Перед початком виконання алгоритму експерименту

програма автоматично фіксує значення потенціалу розімкнутого кола і записує його у змінну Eeq. **Якщо на якомусь етапі експерименту слід виміряти поточне значення цього потенціалу і, відповідно, оновити вміст змінної Eeq, то слід поставити команду "MEASURE Eeq".**

Приклад 3. Циклічна вольтамперометрія-3

В цьому прикладі покажемо, як можна реалізувати попередній експеримент, але ж обмеженням струму у ± 30 мА.

Завдання. Виміряти циклічну вольтамперограму (20 циклів) в межах потенціалу $-0,2...+1,50$ В зі швидкістю розгортки 10 мВ/с. Почати розгортку з потенціалу розімкнутого кола. Якщо в процесі вимірювання ЦВА абсолютне значення струму перевищить 30 мА, то примусово змінювати напрям розгортки (переходити на наступний рядок алгоритму).

Алгоритм.

М. Потенціостат-гальваностат MTech SPG-500L

потенціометр I, мА

Алгоритм роботи

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

I, $\pm$ мА: 4 20 100 500 ☒ авт. Y

Тип графіка: E - t I - t I - E E, V: -0.30 - 1.60

Циклічна ВА - 3, початок розгортки з потенціалу розімкнутого кола, обмеження струму 30 мА

№/деакт. ☐ Видалити усі команди ☒ контроль перегрузки

☐ 0		▼	X
☐ 1	SCAN_VA Eeq: -0.20V; 10.00mV/s stop if I>30.00mA	▼	X
☐ 2	CYCLE_BEG-X 20	▼	X
☐ 3	SCAN_VA Elast: 1.50V; 10.00mV/s stop if I>30.00mA	▼	X
☐ 4	SCAN_VA Elast: -0.20V; 10.00mV/s stop if I>30.00mA	▼	X
☐ 5	CYCLE_END-X	▼	X
☐ 6		▼	X
☐ 7		▼	X

Пояснення.

У всіх командах SCAN_VA вказано умову дочасно виходу з команди, якщо абсолютне значення струму перевищить 30 мА. Отже, якщо абсолютне значення струму досягне цієї межі, то відбудеться примусовий перехід на наступний рядок алгоритму, тобто зміниться напрям розгортки. Якщо це станеться, то важливо, щоб наступна зворотня розгортка продовжувалась саме з того потенціалу, на якому

зупинилась попередня. Тому, у командах SCAN_VA, що є в тілі циклу, початковий потенціал розгортки задано як Elast.

Якщо немає потреби обмежувати струм, то виміряти ЦВА можна простіше – всього однією командою "CVA":

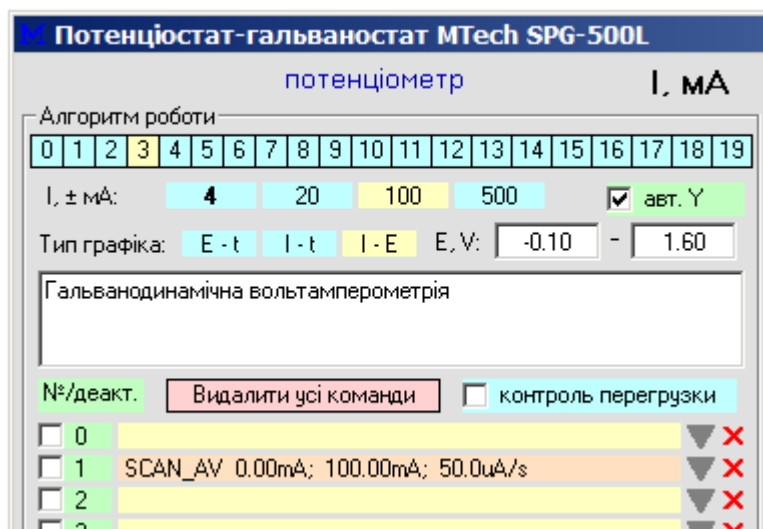
CVA Eeq; 1.50V; -0.20V; 10.00mV/s; 20_times

Приклад 4. Гальванодинамічна вольтамперометрія

В деяких випадках вольтамперну залежність доцільно вимірювати не в потенціо-, а гальванодинамічному варіанті. Насамперед це стосується об'єктів з малим внутрішнім опором, наприклад суперконденсаторів. У гальванодинамічному варіанті вимірювання ВА прилад працює в режимі "гальваностат" поступово змінюючи поляризаційний струм із заданою швидкістю розгортки.

Завдання. Виміряти вольтамперограму суперконденсатора у гальванодинамічному варіанті в межах струмів від 0 до 100 мА зі швидкістю розгортки 50 мкА/с.

Алгоритм.



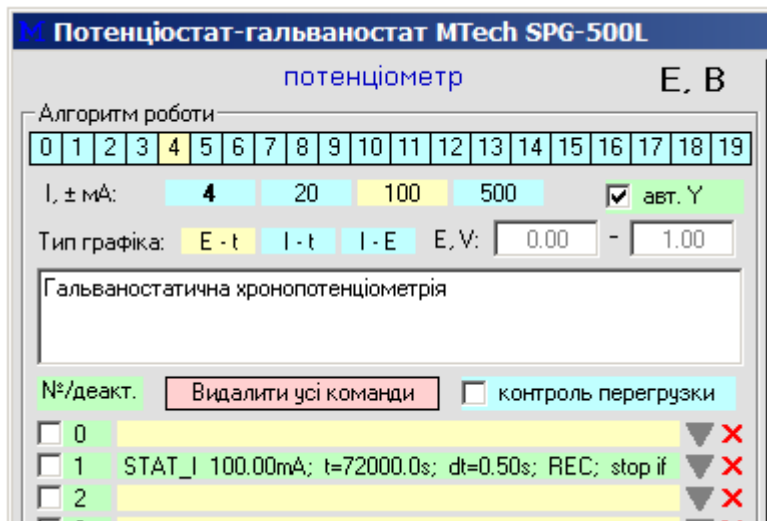
Як бачимо, для вимірювання ВА у гальванодинамічному варіанті задіяно команду SCAN_AV. Аналогічно можна реалізувати вимірювання ЦВА у такому варіанті – для цього слід задати циклічний алгоритм з двома такими командами у тілі циклу, подібно як у прикладі №1.

Приклад 5. Гальваностатична хронопотенціометрія

Класичним прикладом такого дослідження є вимірювання залежності напруги на акумуляторі в процесі його заряджання стабільним струмом (CC – constant current).

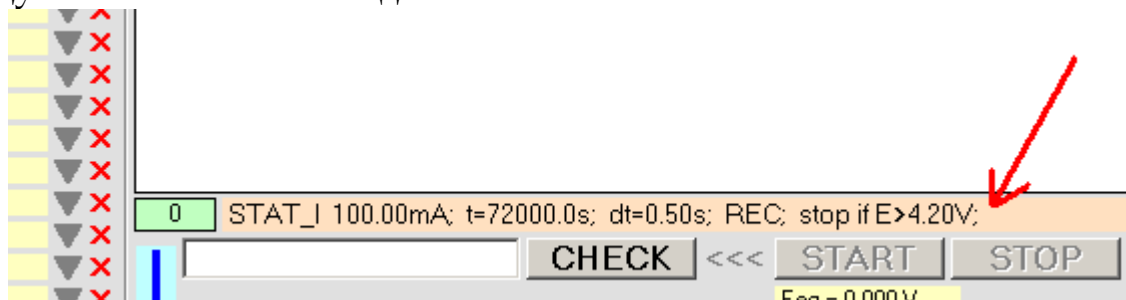
Завдання. Здійснити гальваностатичне заряджання акумулятора струмом 100 мА до кінцевої напруги 4,20 В. Виміряти залежність напруги від часу заряджання з періодом вимірювання 0,5 с. Загальну тривалість заряджання обмежити 20 год – тобто, навіть якщо за такий час заряджання напруга не досягне 4,20 В, то слід зупинити процес.

Алгоритм.



Для такого дослідження задіяно команду STAT_I ("гальваностат"), у параметрах якої задають значення струму, граничну тривалість, кінцеву напругу та періодичність вимірювання і відкладання на графік точок.

Інколи (як на рис. вище) в рядок алгоритму не поміщаються усі параметри вибраної команди. Щоб побачити рядок повністю слід підвести до такого рядка курсор миші – весь рядок також продублюється на полі підказок:

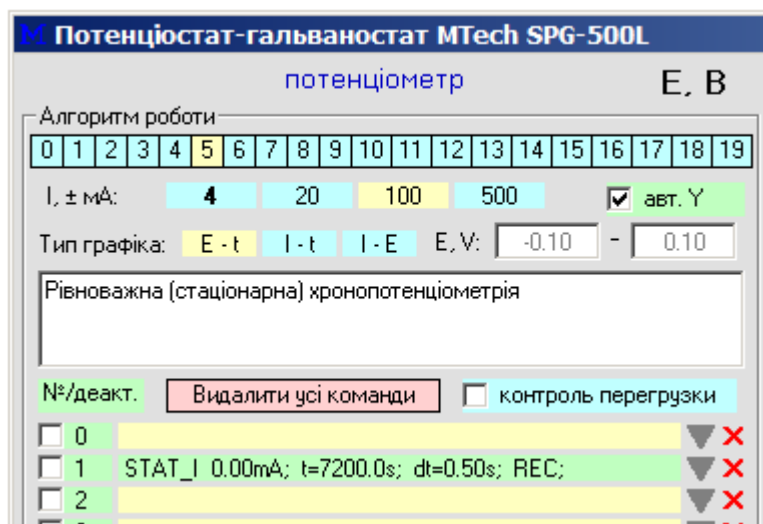


Приклад 6. Рівноважна (стаціонарна) хронопотенціометрія

В рівноважній (стаціонарній) хронопотенціометрії вимірюють залежність потенціалу робочого електроду в часі за відсутності поляризаційного струму. В цьому різновиді хронопотенціометрії прилад працює в режимі "потенціометр" (інколи його ще називають "вольтметр"), коли перемикач S1 є відключеним. Як і в попередньому прикладі таке дослідження реалізують командою STAT_I, але з нульовим струмом. **Зверніть увагу – команда STAT_I із нульовим значенням струму переводить прилад у режим "потенціометр" (відключає комірку). Якщо ж струм відмінний від нуля, то в режим "гальваностат".**

Завдання. Виміряти рівноважну хронопотенціограму впродовж 2 год після занурення робочого електроду в електроліт з періодом вимірювання і відкладання точок на графік 0,5 с.

Алгоритм.



Пояснення.

Прилад переходить в стан "потенціометр" та впродовж 2 години кожних 0,5 с здійснює вимірювання. Якщо тривалість вимірювання невизначена, то можна не активувати умову за тривалістю і вручну зупинити виконання алгоритму кнопкою STOP.

В даному прикладі одержана залежність – це фактично графік зміни потенціалу розімкнутого кола (E_{eq}) в часі, виміряний з фіксованим часовим кроком (0,5 с).

Програмне забезпечення "MTech SPG-500L" дає змогу вимірювати вольтамперограми не з фіксованою швидкістю розгортки, а в такий

спосіб, щоб потенціал розгортки змінювався в часі специфічним чином, за т.з. "профілем E-t" (див. приклад 8), який записаний у файлі eeq-t_prof.dat та знаходиться у папці програми. Назва файла зумовлена тим, що цим "профілем" для вимірювання ВА часто і є залежність Eeq-t. В наступному прикладі покажемо, як виміряти профіль Eeq-t та підготувати файл eeq-t_prof.dat для подальшого використання командою "SPEC_VA".

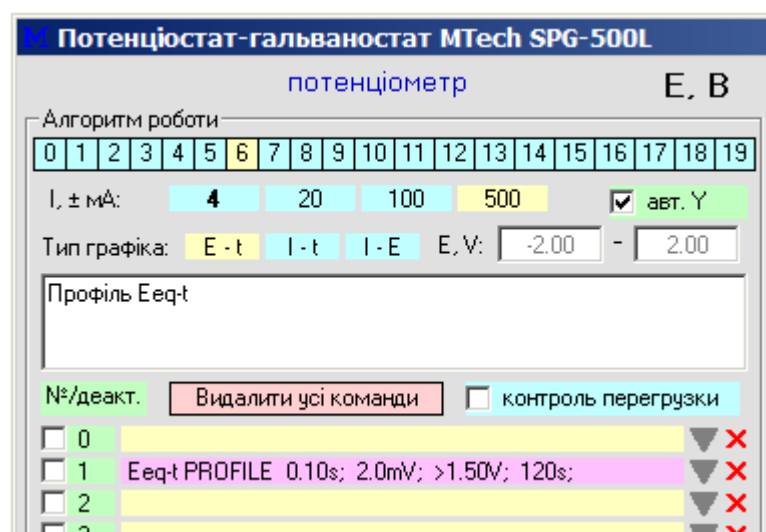
Приклад 7. Вимірювання профіля Eeq-t

Такий експеримент має дві особливості:

- дуже важливим є початок кривої, тому вимірювання Eeq-t часто розпочинають ще до занурення робочого електрода в розчин;
- значення Eeq змінюється в часі по-різному, здебільшого швидше на початку і повільніше наприкінці експерименту. Тому доцільно реєструвати точки не з фіксованим часовим кроком, а залежно від зміни потенціалу. Якщо потенціал тривалий час не змінюється, то варто зупинити експеримент.

Завдання. Виміряти профіль Eeq-t. Міряти потенціал кожних 0,1 с, але фіксувати точку лише, якщо Eeq змінився мінімум на 2 мВ. Ігнорувати точки, де $|Eeq| > 1,5$ В. Зупинити експеримент, якщо Eeq залишається незмінним останні 120 с.

Алгоритм.



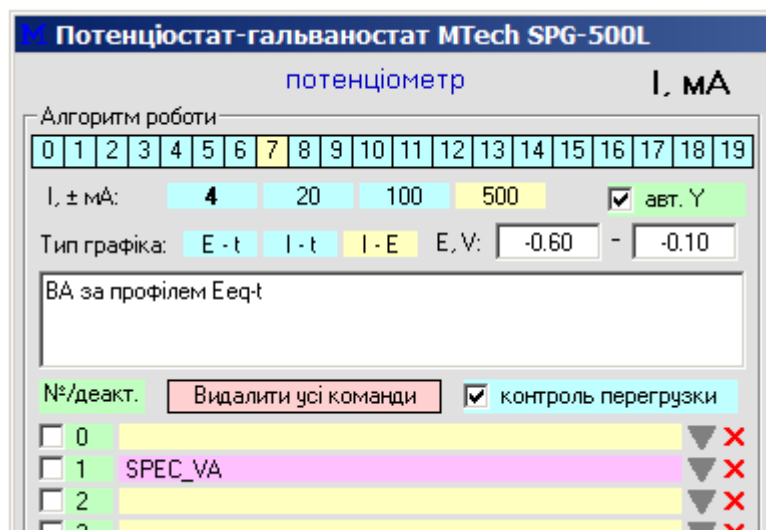
Пояснення.

Команда "Eeq-t PROFILE" вимірює залежність Eeq-t та збереже файл eeq-t_prof.dat у папку програми. Перший параметр (0.1s) вказує міряти потенціал кожних 0,1 с, а другий (2.0mV) – за якої умови його фіксувати у файлі. Якщо поточне вимірює значення потенціалу відрізняється від попереднього < 2 мВ, то ця точка не буде записана. Насправді є ще одна умова фіксації точок – пройшла принаймні 1 с від попередньої фіксації (щоб не було значних пауз). Третій параметр (> 1.50 V) дозволить не фіксувати початкові точки (коли електрод ще не занурений в розчин, то потенціал є невизначеним і часто "впирається" в крайню межу – +5 чи -5 В). Останній параметр (120s) задає умову зупинки експерименту (хоч його можна зупинити і вручну, кнопкою **STOP**) – якщо впродовж останніх 120 с потенціал не змінився на ≥ 2 мВ.

Після вимірювання профіля і перед його застосуванням у команді "SPEC_VA" слід вручну видалити зайві початкові точки залежності (коли робочий електрод ще не був занурений у розчин) і виконати згладження (smoothing) кривої Eeq-t. Це зручно робити, наприклад, у програмі Origin фільтром FFT.

Приклад 8. Вимірювання ВА за профілем Eeq-t

Алгоритм.



Пояснення. Команда "SPEC_VA" не має жодних параметрів. Єдина вимога – наявність файлу eeq-t_prof.dat у папці програми. Цей профіль містить криву E-t, за якою буде змінюватись потенціал під час вимірювання ВА. Файл eeq-t_prof.dat необов'язково створювати командою "Eeq-t PROFILE", його взагалі можна змоделювати математично в якійсь іншій програмі, якщо потрібен свій специфічний профіль E-t. **Головне, щоб крок за часом був не менше 0,05 с.**

Приклад 9. Гальваностатичне циклування ХДС

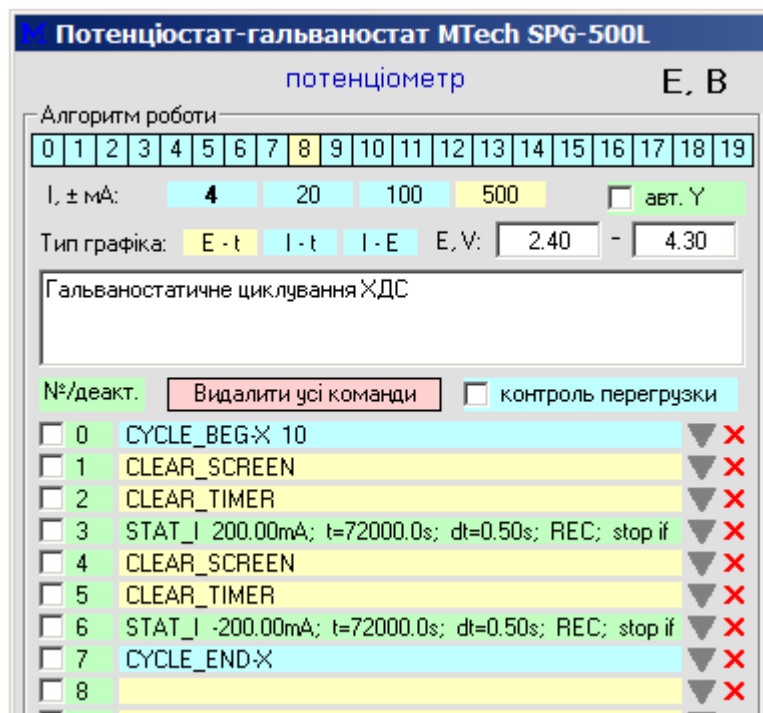
В цьому методі досліджуване ХДС (наприклад акумулятор) почергово заряджають/розряджають фіксованим струмом до певних напруг. При цьому дослідника цікавить не лише зміна напруги в часі, але й дрейф ємності ХДС в процесі циклування. Саме тому у програмне забезпечення приладу закладено функцію вимірювання кількості пропущеної електрики – ця величина записується у п'яту колонку таблиці даних, а також відображається в процесі вимірювань.

Завдання. Виміряти 10 циклів "заряд-розряд" ХДС з такими параметрами:

- заряд струмом 200 мА до досягнення напруги на ХДС 4,2 В;
- розряд струмом 200 мА до кінцевої напруги 2,5 В.

Вимірювання (і відкладання точок на графік і файл) проводити кожних 0,5 с. В процесі вимірювань розрахунок ємності має бути окремим для кожного етапу "заряд" і "розряд". Тривалість кожного етапу заряд/розряд обмежити 20 год.

Алгоритм.



Пояснення.

Щодо загальних налаштувань. Оскільки струми 200 мА, то робочим діапазоном струму вибрано ± 500 мА. Тип графіка "E-t" – оптимальний для візуального контролю процесу циклування. Оскільки напруга під час

цикування буде змінюватись в межах 2,5-4,2 В, то масштаб осі "Е" (діапазон напруг) вибрано 2,4-4,3 В (з певним запасом щоб графік не "впивався" у края рисунка).

Щодо команд. Оскільки дослідження циклічне, то першою і останньою командою є CYCLE_BEG-X та CYCLE_END-X, відповідно. Для виконання заряду/розряду в тілі циклу є дві команди STAT_I ("гальваностат") – перша для заряду, друга для розряду. Ось повний пропис цих команд:

```
STAT_I 200.00mA; t=72000.0s; dt=0.50s; REC; stop if E>4.20V;
```

```
STAT_I -200.00mA; t=72000.0s; dt=0.50s; REC; stop if E<2.50V;
```

Щоб графічне поле не захламлювалось купою кривих заряд/розряд перед кожним етапом є команда CLEAR_SCREEN – отже в процесі роботи оператор бачитиме лише криву для поточного етапу. Також додано ще команди CLEAR_TIMER для обнулення локального таймера, за яким інтегрується крива I-t і розраховується ємність Q (вона записується у 5-у колонку dat-файлу). Якщо не ставити команд CLEAR_TIMER, то в цій колонці буде ємність всіх етапів циклування разом, а в нашому випадку поточні значення ємності будуть відповідати лише поточному етапу заряду чи розряду.

Приклад 10. Циклування ХДС методом CCCV

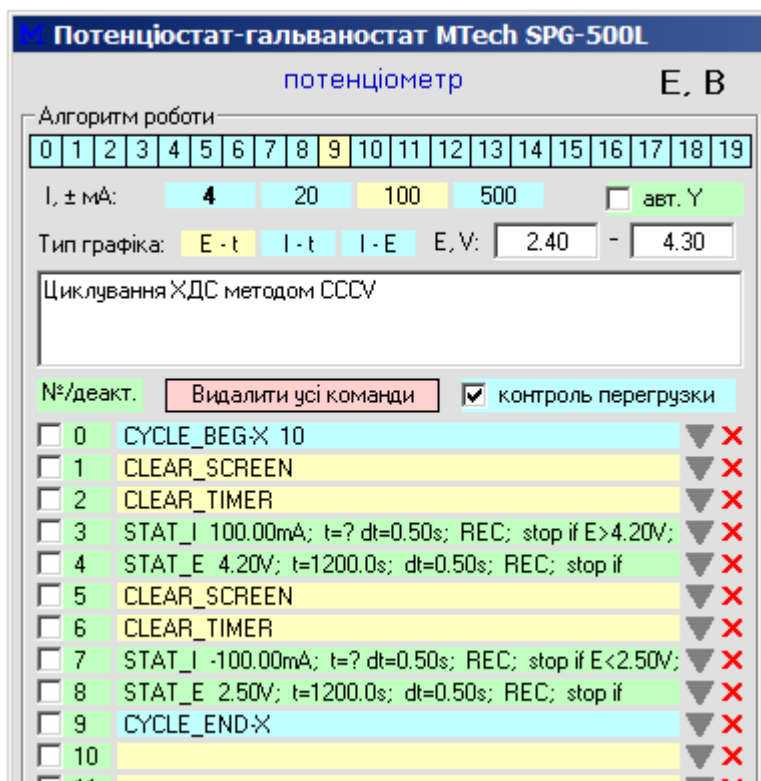
Метод CCCV (constant current, constant voltage) є досконалішим способом циклування, бо окрім основної фази гальваностатичного заряджання (розряджання) передбачає ще потенціостатичне дозаряджання (дорозряджання) ХДС.

Завдання. Виміряти 10 циклів "заряд-розряд" ХДС методом CCCV з такими параметрами:

- заряд струмом 100 мА до досягнення напруги на ХДС 4,2 В;
- витримування напруги 4,2 В поки струм не впаде до 5 мА або тривалість фази CV не досягне 20 хв;
- розряд струмом 100 мА до напруги 2,5 В;
- витримування напруги 2,5 В поки струм не впаде до 5 мА або тривалість фази CV не досягне 20 хв;

Вимірювання проводити кожних 0,5 с. В процесі вимірювань розрахунок ємності має бути окремим для кожного етапу "заряд" і "розряд". Тривалість кожного етапу CC заряд/розряд не обмежувати.

Алгоритм.



Пояснення.

Щодо команд. Алгоритм практично такий самий, як у прикладі 9. Додались лише команди STAT_E, які забезпечують дозарядку та дорозрядку ХДС до досягнення певного залишкового струму (5 мА). Ось повний пропис команд, що не помістились у рядках вище:

```
STAT_I 100.00mA; t=? dt=0.50s; REC; stop if E>4.20V;
STAT_E 4.20V; t=1200.0s; dt=0.50s; REC; stop if I<5.00mA;
STAT_I -100.00mA; t=? dt=0.50s; REC; stop if E<2.50V;
STAT_E 2.50V; t=1200.0s; dt=0.50s; REC; stop if I<5.00mA;
```

Окрім залишкового струму у команді "STAT_E" ще можна за потреби задати умову за граничною кількістю електрики.

Приклад 11. Гальваностатичне "титрування"

Реальні акумулятори під час експлуатації рідко піддаються неперервному розряджанню фіксованим струмом. Частіше відбуваються значні (за струмом) періодичні розряди, що чергуються пасивними станами без навантаження. Такий спосіб розрядного "життя" акумулятора можна у першому наближенні моделювати т.з. гальваностатичним "титруванням".

Завдання. Зарядити ХДС до 4,2 В струмом 50 мА, а потім розрядити за такою методикою:

- розряд струмом 200 мА впродовж 1 хв;
 - якщо після цього напруга $< 2,5$ В, то зупинити алгоритм
 - відключити розрядний струм від ХДС (перейти в режим "потенціометр") на 5 хв (щоб ХДС "заспокоїлось" і відновило свою рівноважну напругу);
 - знову розряд і т.д. (повернення на початок)
- Вимірювання (і відкладання точок на графік і файл) впродовж розряду проводити кожних 0,5 с, а в процесі "заспокоювання" – кожних 10 с. Окремо виміряти ємність для початкового етапу заряду і окремо – для наступного етапу "титрувального" розряду.

Алгоритм.

The screenshot shows the 'Потенціостат-гальваностат MTech SPG-500L' interface in 'потенціометр' mode. The 'Алгоритм роботи' section displays a sequence of 20 steps. Step 0 is highlighted in yellow, indicating it is the current step. The settings for the current step are: I, ± mA: 4, 20, 100, 500 (500 is selected), and 'авт. Y' is checked. The 'Тип графіка' is set to 'E - t'. The 'Гальваностатичне "титрування"' section is empty. The '№/деакт.' section shows a list of commands with checkboxes and red 'X' marks indicating they are active or to be deleted.

№/деакт.	Команда	Статус
☐ 0	STAT_I 50.00mA; t=? dt=0.50s; NO_REC; stop if	✗
☐ 1	CLEAR_SCREEN	✗
☐ 2	CLEAR_TIMER	✗
☐ 3		✗
☐ 4	STAT_I -200.00mA; t=60.0s; dt=0.50s; REC;	✗
☐ 5	IF_E <2.50V; GOTO 20	✗
☐ 6	STAT_I 0.00mA; t=300.0s; dt=10.00s; REC;	✗
☐ 7	GOTO 4	✗
☐ 8		✗
☐ 9		✗

Пояснення. В рядку №0 – команда для первинного заряджання ХДС до 4,2 В (якщо воно вже є зарядженим, то цієї команди не треба). Далі чистимо екран (і таймер для інтегрування Q наступного титрувального розряду). Рядок №4 – розряд струмом 200 мА строго впродовж 60 с (1 хв). В рядку №5 перевіряємо загальну умову припинення роботи – чи впала напруга на ХДС нижче 2,5 В? Якщо так, що буде перехід на рядок №20 (тобто алгоритм завершиться). Якщо ні, то продовжиться виконання алгоритму, тобто буде перехід на наступний рядок (№6). В рядку №6 переводимо прилад в "потенціометр" (коло розірване і ми міряємо лише напругу) на час 5 хв. В рядку №7 – примусовий перехід на рядок №4, тобто до наступної 5-хвилинної порції розряду і т.д.

Приклад 12 ВА ХДС за різних швидкостей розгортки

Завдання. Виміряти вольтамперограми розрядженого ХДС з розгорткою потенціалу в межах 2,5→4,2→2,5 В за різних швидкостей розгортки потенціалу: 0,05; 0,1 та 0,2 мВ/с.

Алгоритм.

М. Потенціостат-гальваностат МТech SPG-500L

потенціометр I, mA

Алгоритм роботи

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

I, ± mA: 4 20 100 500 ☐ авт. Y

Тип графіка: E - t I - t I - E E, V: 2.40 - 4.30

ВАХ ДС за різної швидкості розгортки

N°/деакт. ☒ контроль перегрузки

☐	0	SCAN_VA 2.50V; 4.20V; 0.05mV/s	▼	✗
☐	1	SCAN_VA 4.20V; 2.50V; 0.05mV/s	▼	✗
☐	2		▼	✗
☐	3	SCAN_VA 2.50V; 4.20V; 0.10mV/s	▼	✗
☐	4	SCAN_VA 4.20V; 2.50V; 0.10mV/s	▼	✗
☐	5		▼	✗
☐	6	SCAN_VA 2.50V; 4.20V; 0.20mV/s	▼	✗
☐	7	SCAN_VA 4.20V; 2.50V; 0.20mV/s	▼	✗
☐	8		▼	✗
☐	9		▼	✗

Пояснення. Для кожної однократної ЦВА задіяно відповідну пару команд SCAN_VA. Для кращого візуального сприйняття алгоритму ці пари команд розділені порожніми рядками (там є "порожня" команда EMPTY). Такі невисокі швидкості розгортки нерідко використовують саме для вимірювання вольтамперограм хімічних джерел струму. Подібні експерименти можуть мати значну тривалість. Зокрема, вищезазначений алгоритм працюватиме більше 33 год – саме стільки часу необхідно для вимірювання цих трьох ВА.

Як бачимо, зручність приладу разом з ПЗ полягає у можливості автоматизувати значні (за тривалістю) експерименти. Наприкінці п'ятниці можна запуснути алгоритм, а в понеділок одержати потрібний масив даних – обладнання має працювати навіть коли науковець відпочиває :-)

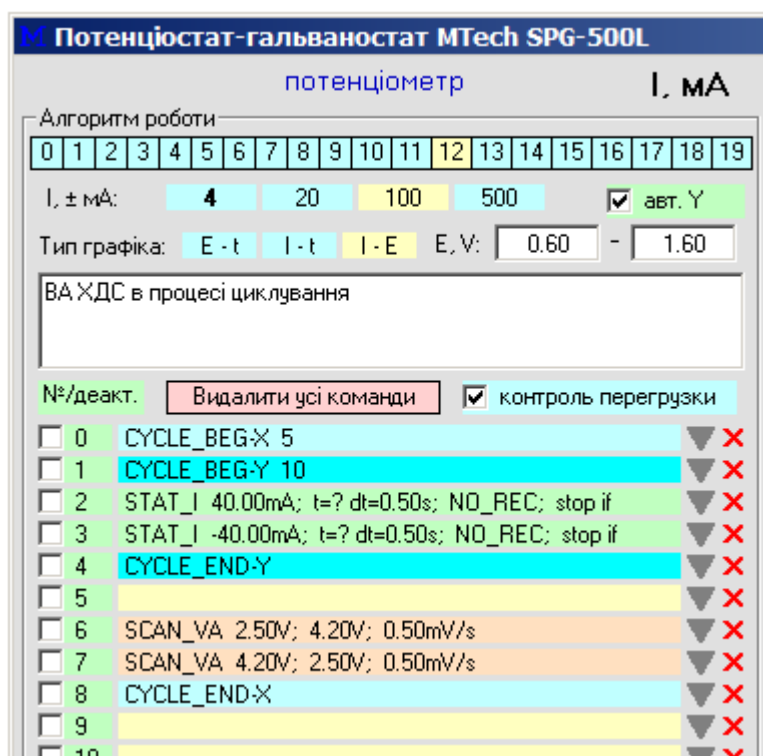
Приклад 13. ВА ХДС після циклування

Вольтамперограма ХДС дає цінну інформацію про природу електрохімічних процесів під час заряджання та розряджання ХДС. Щоб проілюструвати можливості приладу в плані автоматизації значних (за тривалістю) досліджень приведемо приклад експерименту, що містить значну кількість етапів заряджання/розряджання ХДС (циклування) та періодичне вимірювання його вольтамперограми.

Дослідник вирішив перевірити як змінюється вольтамперограма ХДС після його багатократного циклування.

Завдання. Виміряти 5 вольтамперограм ХДС з розгорткою потенціалу в межах 2,5→4,2→2,5 В за швидкості розгортки потенціалу 0,5 мВ/с. Перед вимірюванням кожної ВА слід виконати 10 циклів заряд/розряд струмом 40 мА.

Алгоритм.



Пояснення. Тут задіяно подвійний вкладений цикл. Цикл (X) задає 5 етапів проходження циклування і вимірювання ВА. Для самого циклування задіяно внутрішній цикл (Y). Отже, перед вимірюванням кожної ВА буде виконано 10 етапів заряд/розряд струмом 40 мА.

Приклад 14. Асиметричний електроліз

Пристрій **MTech SPG-500L** дуже зручний для різноманітних варіантів препаративного електролізу. Покажемо як просто можна реалізувати т.з. асиметричний електроліз.

Завдання. Для гальванічного покриття слід виконати електроліз за такою методикою: відновлення іонів металу струмом 200 мА впродовж 8 с, анодне розчинення струмом 50 мА впродовж 2 с. Загальна тривалість процесу 1 год. Робочий електрод – деталь, яку слід покрити шаром металу.

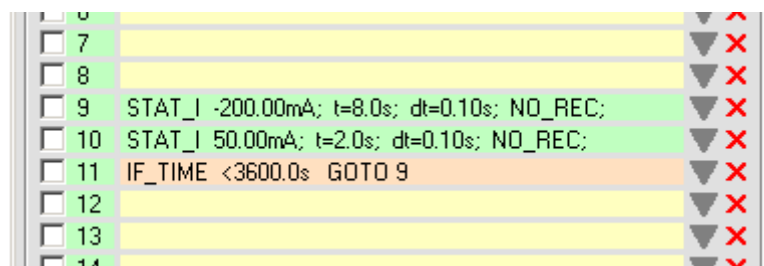
Алгоритм.



Пояснення.

Етапи відновлення та наступного анодного розчинення покриття реалізовано двома командами **STAT_I**. Оскільки тривалість одного такого етапу є 10 с (8+2), то цикл буде виконано 360 разів щоб забезпечити загальну тривалість електролізу 1 год (360x10=3600 с).

Замість організації циклу можна те саме забезпечити командою **IF_TIME**:

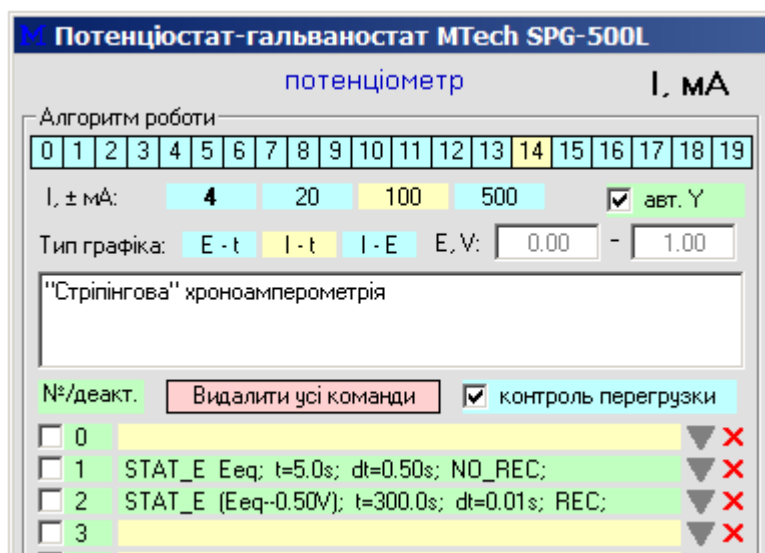


Приклад 15. "Стріпінгова" хроноамперометрія

"Стріпінгова" хроноамперометрія передбачає вимірювання залежності струму від часу в потенціостатичному режимі роботи приладу після стрибкоподібної зміни потенціалу робочого електрода. Переважно перед "стрибком" систему потенціостатують за рівноважного (стаціонарного) потенціалу.

Завдання. Виміряти потенціостатичну хроноамперограму впродовж 5 хв після стрибка потенціалу робочого електрода на 0,5 В у катодну область з якомога меншим періодом вимірювання і відкладання точок (0,01 с).

Алгоритм.



Пояснення.

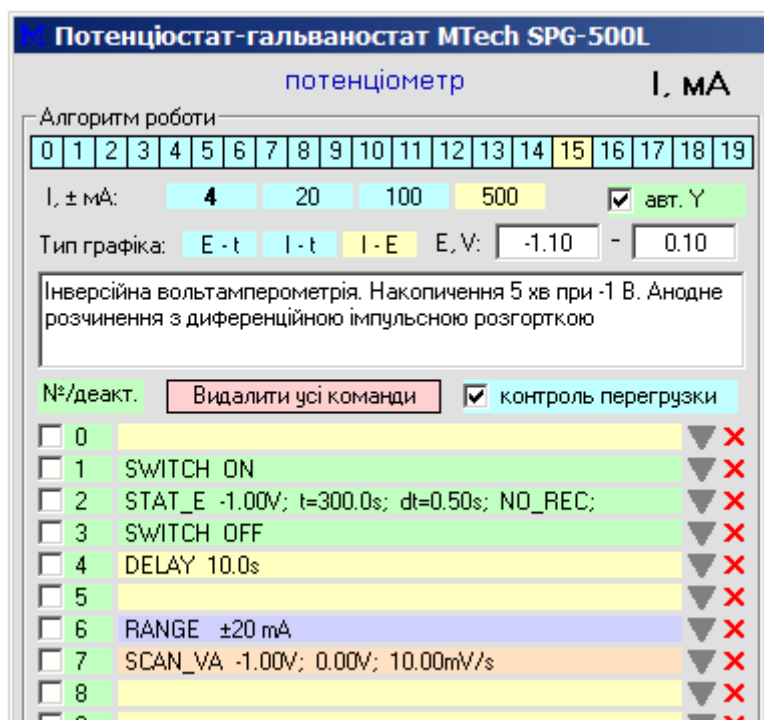
Перша команда STAT_E потенціостатує робочий електрод впродовж 5 с при потенціалі Eeq. Друга команда STAT_E стрибкоподібно поляризує електрод на -0,5 В у катодну область і швидко (кожних 0,01 с) реєструє хроноамперограму впродовж 300 с.

Приклад 16. Інверсійна вольтамперометрія

Інверсійна вольтамперометрія – високочутливий метод визначення, який передбачає початкову фазу накопичення продукту відновлення на робочому електроді (здебільшого дисковий чи фіксована ртутна крапля) з наступним вимірюванням вольтамперограми анодного розчинення.

Завдання. Накопичення продуктів відновлення на дисковому обертовому електроді виконати впродовж 5 хв при потенціалі -1 В. Вольтамперограму анодного розчинення накопичених продуктів виконати до кінцевого потенціалу 0 В.

Алгоритм.



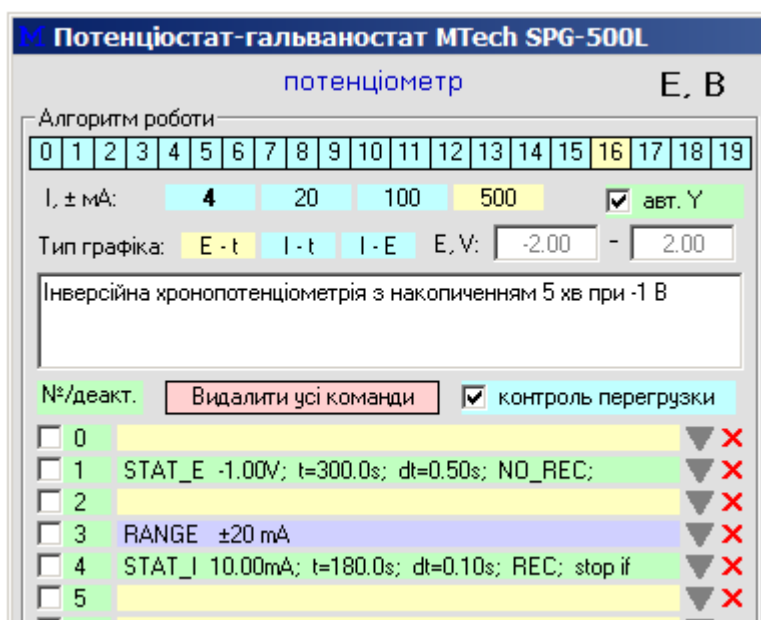
Пояснення. Спочатку вмикаємо обертання дискового електрода (рядок №1). Далі поляризуємо електрод при -1 В впродовж 300 с (5 хв). Потім вимикаємо обертання і даємо 10 с на заспокоєння розчину. Якщо при анодному розчинні очікуються менші струми, то доцільно перейти на нижчий діапазон струмів (рядок №6) перед вимірюванням вольтамперограми. Якщо використовують стаціонарний електрод (не обертовий), то рядки №1, 3, 4 слід деактивувати або замість системи обертання електрода підключити магнітну мішалку – перемішування розчину на етапі накопичення також дозволяє суттєво скоротити тривалість цієї фази.

Приклад 17. Інверсійна хронопотенціометрія

Цей метод подібний до попереднього, бо також передбачає початкову фазу накопичення продукту відновлення на робочому електроді. Але в якості "аналітичної" залежності використовують не вольтамперограму, а хронопотенціограму при гальваностатичному анодному розчиненні (при фіксованому струмі).

Завдання. Накопичення продуктів відновлення на стаціонарній ("висячій") ртутній краплі виконати впродовж 5 хв при потенціалі -1 В. Хронопотенціограму анодного розчинення накопичених продуктів виконати у гальваностатичному варіанті при струмі 5 мА до кінцевого потенціалу +0,2 В з граничною тривалістю 3 хв.

Алгоритм.



Пояснення. Алгоритм подібний до попереднього, але останньою є команда "гальваностат" з відповідними параметрами. Повний рядок цієї команди:

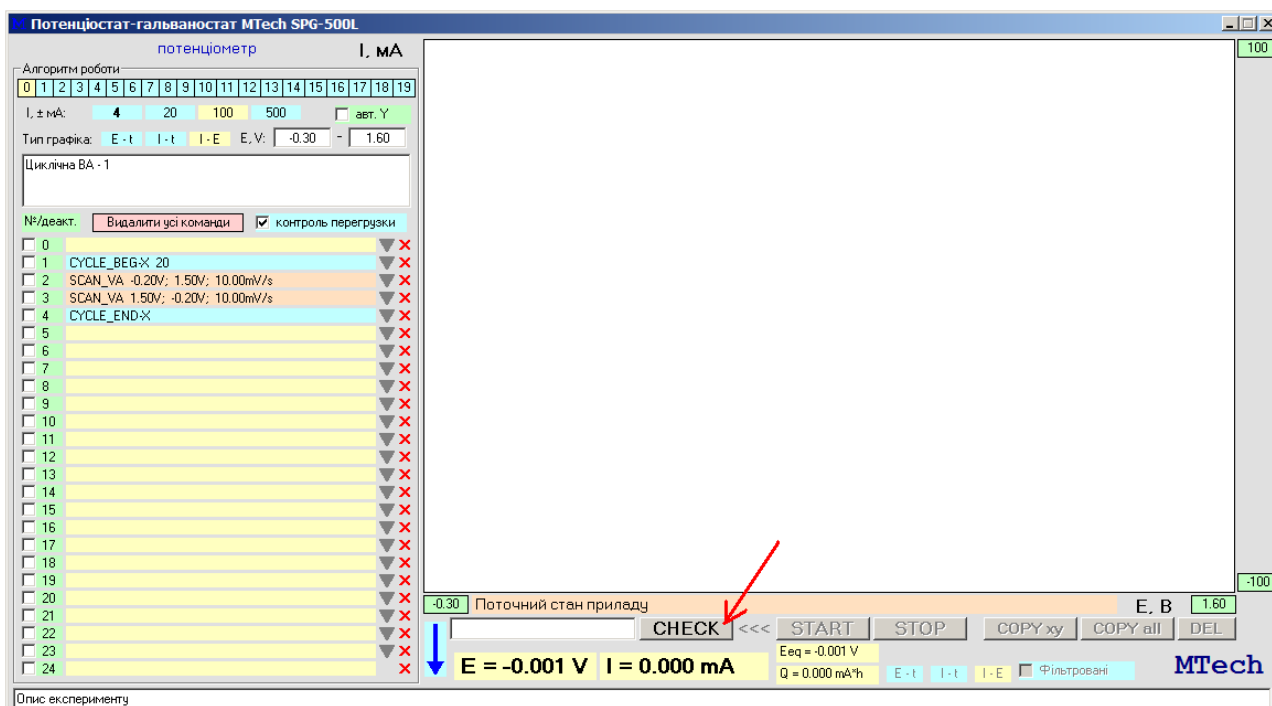
STAT_I 5.00mA; t=180.0s; dt=0.10s; REC; stop if E>0.20V;

Ми привели обмежений перелік алгоритмів досліджень/аналізу. Можливість самотійно "програмувати" алгоритми досліджень дозволяє реалізувати безмежну кількість комбінацій різних електрохімічних прийомів і підходів в одному експерименті.

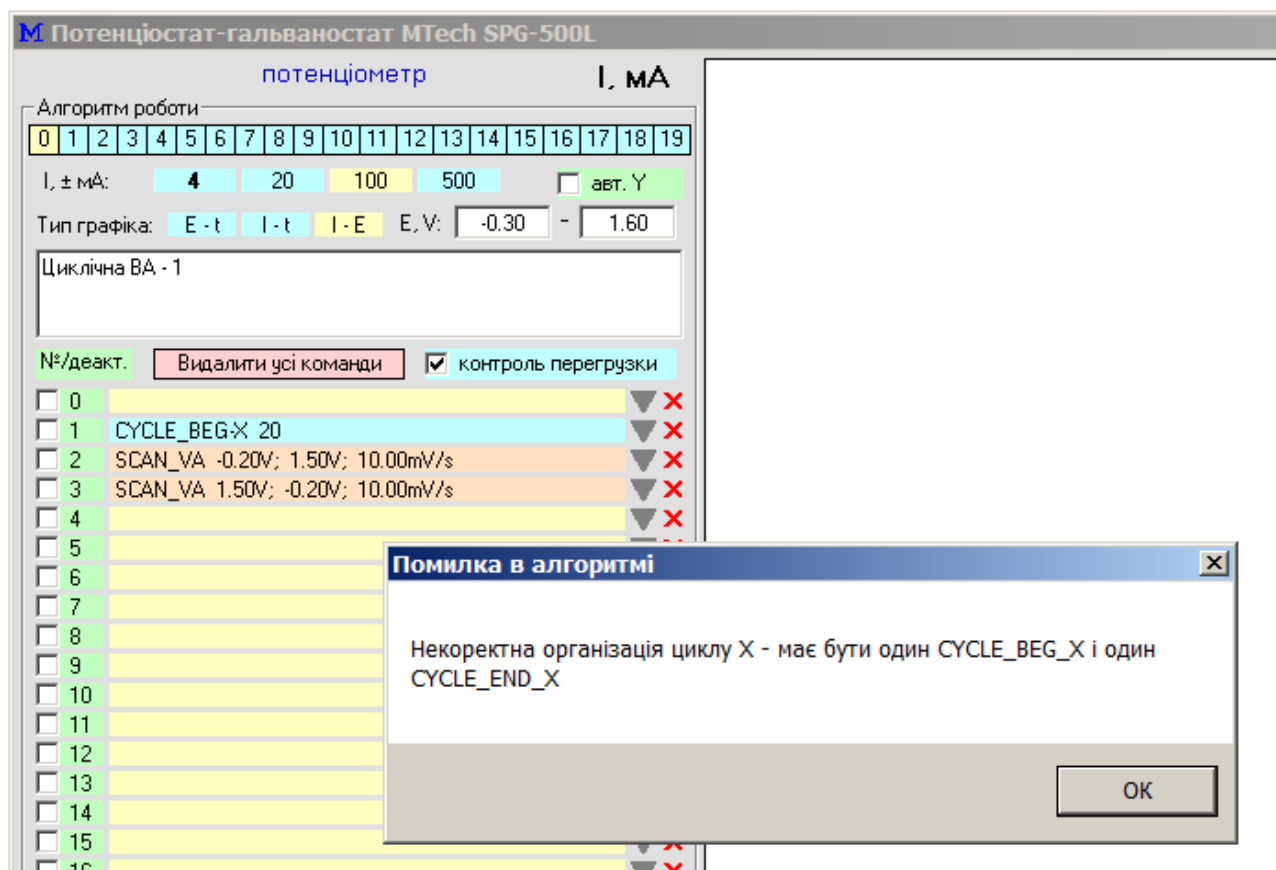
На перших порах самотійна розробка алгоритмів дослідження може виявитись складним завданням для новачка, адже для цього слід досконало вивчити всі команди та принципи їх виконання пристроєм. Однак з часом

користувач переконується у зручності та ефективності такої організації роботи. Можливість самостійно програмувати роботу пристрою дозволяє гнучко реалізувати всі його можливості та максимально автоматизувати експеримент. Зокрема, наприклад, для комплексного дослідження ХДС (наприклад експериментального акумулятора з новими електродними матеріалами чи/та електролітом) можна скласти алгоритм, що міститиме значну кількість циклів заряд-розряд, періодичне вимірювання вольтамперограми і т.д., виконання якого триває дні чи навіть тижні. Тобто, перед виходом у відпустку можна запустити процес, а після повернення із заслуженого відпочинку :-)) одержати значний масив експериментальних даних. Єдине, про що слід подбати наперед, – це надійне живлення пристрою і комп'ютера, який ним керує, наприклад за допомогою джерела безперебійного живлення (UPS). Також треба змінити налаштування схеми енергоощадження комп'ютера щоб він не "заснув" під час експерименту.

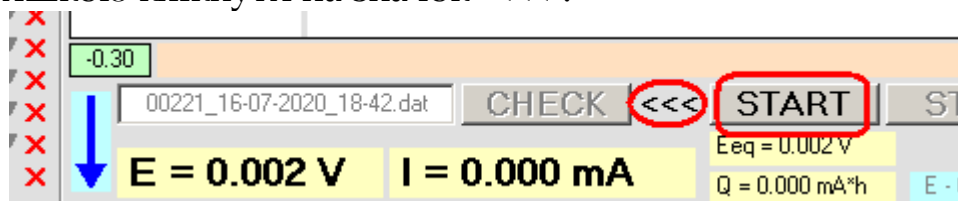
Для допомоги у "програмуванні" алгоритмів додано кнопку "CHECK" – клікаєте на неї і ПЗ перевірить чи алгоритм є коректним:



Якщо є помилки, то ПЗ видасть детальне повідомлення про суть помилки. У вищезазначений алгоритм спеціально внесемо помилку – заберемо останню команду. Клік на кнопку "CHECK" видасть наступне повідомлення:

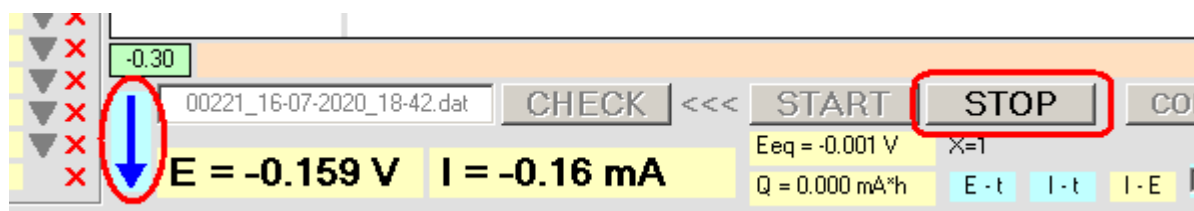


Бачимо, що забули поставити вкінці відповідну команду CYCLE_END-X. Додаємо цю команду і знову клікаємо "CHECK" – більше помилок немає і активується кнопка "START", тобто можна запускати алгоритм. Якщо все ж потрібно повернутись до редагування алгоритму, то слід мишкою клікнути на значок "<<<":



В процесі виконання алгоритму ПЗ показує поточні значення потенціалу, струму, кількості електрики і лічильників циклів (якщо алгоритм містить цикли). Номер рядка, який виконується в даний момент, "підсвічується" червоним.

Кліком на синю стрілку можна примусово завершити виконання поточного рядка алгоритму і перейти до наступного, а кнопкою STOP дочасно зупинити весь експеримент:

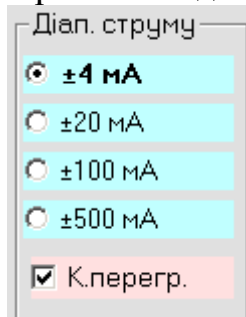


Після завершення алгоритму ПЗ виконує також фільтрування виміряних результатів (згладження, видалення шумів і випадкових флуктуацій) цифровим фільтром Савицького-Голя і записує на жорсткий диск додатковий dat-файл з такою ж назвою, як в основного, але з приставкою "filtered". Також після завершення алгоритму можна скопіювати результати кнопками "COPY xy" чи "COPY all". Якщо перед копіюванням опція "Фільтровані" активована, то копіюватимуться відфільтровані дані, якщо ж не активована – необроблені (сирі) дані.

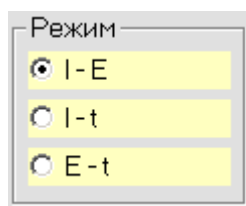
Кнопкою "DEL" очищають графічне поле та оперативну пам'ять і переходять до підготовки нового вимірювання.

5.7. Робота з програмою "MTech SPG-500L_cva-chrono"

На відміну від попередньої ця програма більш спеціалізована та зручна для вимірювання ЦВА та хроно-залежностей. Перед початком вимірювань оператор вибирає робочий діапазон струму:



Чекбокс "К.перегр." (контроль перегрузки) активує захист від перевищення струму – якщо в під час вимірювань струм вийде за допустимі межі вибраного діапазону, то експеримент буде дочасно зупинено. Оператор вибирає потрібний метод дослідження кліком на відповідний режим роботи пристрою:



Вольтамперометрія (ВА чи ЦВА)

Хронопотенціометрія

Хроноамперометрія

Після вибору методу оператор зазначає параметри вимірювань та запускає експеримент кнопкою "СТАРТ". Після завершення вимірювань або примусової зупинки експерименту кнопкою "СТОП" активується опція "Фільтр", яка дозволяє "відфільтрувати" виміряну залежність від випадкових флуктуацій та шумів, які могли накладитися на корисний сигнал. Також активуються кнопки для копіювання результатів вимірювань – "Сору X-Y" для копіювання двоколонкової таблиці відповідно до типу графіка і "Сору ALL" для копіювання мультиколонкової таблиці, які містить і "сирі" і відфільтровані дані, а також час кожної точки. Кнопкою "Del" видаляють результати вимірювань з оперативної пам'яті, очищають графічне поле та переходять до підготовки нового експерименту.

5.7.1. Метод I-E (ВА+ЦВА)

За цим методом прилад працює як потенціостат, здійснюючи лінійну розгортку між вказаними потенціалами. В загальному випадку оператор задає чотири потенціали (**E0**, **E1**, **E2**, **Eк**), а розгортка здійснюється за такою схемою:

$$E0 \rightarrow (E1 \rightarrow E2)_n \rightarrow Eк$$

де **n** – число циклів.

В якості початкового потенціалу розгортки (**E0**) можна вибрати потенціал розімкнутого кола, а в якості кінцевого (**Eк**) зазначити **E0** – тоді експеримент завершиться на тому ж потенціалі, з якого розпочинався. Також є можливість деактивувати **E2** та **Eк** і виконати звичайну однократну розгортку від **E0** до **E1**.

Параметри експерименту за методом I-E:

- 1 – початковий потенціал, В (**E0**)
- 2 – перша межа розгортки, В (**E1**)
- 3 – друга межа розгортки, В (**E2**)
- 4 – кінцевий потенціал, В (**Eк**)
- 5 – швидкість розгортки, мВ/с
- 6 – граничний абс. струм, мА
- 7 – кількість циклів *(**n**)
- 8 – якщо зняти цю відмітку, то розгортка почнеться з потенціалу розімкнутого кола
- 9 – якщо зняти цю відмітку, то буде проста розгортка від **E0** до **E1**
- 10 – якщо зняти цю відмітку, то розгортка завершиться при **E0**
- 11 – ВА перших 5 циклів різними кольорами

5.7.2. Метод I-t (хроноамперометрія)

В цьому методі прилад також працює як потенціостат, але потенціал змінюється стрибкоподібно. Можна задати від одного (E_1) до трьох (E_1 , E_2 , E_3) значень потенціалу та відповідні тривалості (t_1 , t_2 , t_3).

Параметри експерименту метода I-t:

1, 2, 3 – потенціали, В (E_1 , E_2 , E_3)

4, 5, 6 – тривалості відповідних етапів, с (t_1 , t_2 , t_3)

7 – кількість циклів (n)

8 – період вимірювання, с (мінімальне 0,001 с, що відповідає 1000 точок за 1 секунду)

9 – якщо зняти цю відмітку, то в якості E_1 буде потенціал розімкнутого кола (E_{eq})

10 – активування/деактивування етапів E_2 і E_3

11 – якщо початковий потенціал (E_1) не "прив'язаний" до E_{eq} , то при активованій цій опції прилад на початку експеримент здійснить повільну (5 с) "доводку" потенціалу від E_{eq} до E_1 – так можна уникнути початкового стрибка струму.

5.7.3. Метод E-t (хронопотенціометрія)

Цей метод подібний до попереднього, але прилад працює як гальваностат. Струм змінюється стрибкоподібно і можна задати від одного (I_1) до трьох (I_1 , I_2 , I_3) значень струму та відповідні тривалості (t_1 , t_2 , t_3). Параметри експерименту за методом E-t:

1, 2, 3 – струми, мА (I_1 , I_2 , I_3)

4, 5, 6 – тривалості відповідних етапів, с (t_1 , t_2 , t_3)

7 – кількість циклів (n)

8 – період вимірювання, с (мінімальне 0,001 с, що відповідає 1000 точок за 1 секунду)

9 – активування/деактивування етапів I_2 і I_3

Хроно-методи можна застосовувати не лише для досліджень – вони також дуже зручні для препаративного електролізу в нестаціонарних режимах.

6. Умови ефективної та безпечної роботи

– Для зменшення шумів, що передаються через лінії USB порту, доцільно заземлити корпус комп'ютера.

– З'єднуйте пристрій з коміркою чи ХДС таким чином, щоб кабелі не утворювали "широкої петлі", яка може призвести до суттєвих електромагнітних наводок.

– Під час вимірювань не запускайте на комп'ютері інших програм і взагалі не відволікайте його зайвими задачами.

– Не розташовуйте пристрій поблизу потужних електричних приладів, які є джерелом тепла чи значного електромагнітного випромінювання (нагрівачі, печі, насоси, компресори тощо). Робота цих приладів може призвести до зависання USB-порта і втрати зв'язку "ПК-пристрій". Якщо таке станеться на етапі заряджання ХДС, то воно буде неконтрольовано продовжуватись поки не зруйнується ХДС або оператор не вимкне пристрій.

– Те саме стосується надійної роботи комп'ютера. Забезпечте надійне живлення ПК (поставте блок безперебійного живлення або автономне джерело на випадок відключення електрики).

– Використовуйте стандартні модулі для дослідження ХДС, які обладнано запобіжним клапаном, який розірве електричне коло у випадку перезаряджання ХДС і активного газовиділення.

– В будь-якому випадку, ми радимо не залишати працюючий пристрій без нагляду оператора. **Лабораторія MTEch, як виробник, не несе жодної відповідальності за ймовірні збитки, завдані користувачу чи майну, в результаті роботи пристрою.**

7. Посилання

При опублікуванні в науковій періодиці результатів досліджень, одержаних за допомогою пристрою, слід зазначати в експериментальній частині його назву та посилання на web-сайт лабораторії **MTEch**:

"Вимірювання циклічних вольтамперограм виконували за допомогою потенціостата-гальваностата **MTEch SPG-500L** [5].

.....

5. Пацай І.О. Потенціостат-гальваностат MTEch SPG-500L. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/devices.htm>"

MTech SPG-500L

<http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>

Дата виготовлення пристрою _____

Дата введення в експлуатацію _____

Кінцевий термін гарантії _____

Контактна інформація щодо сервісного обслуговування:

mtech_lab@ukr.net

Виробник _____



Замовник _____