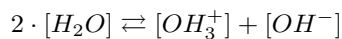


7: SENSORI ELETTROCHIMICI

- Soluzioni elettrolitiche
- Interfaccia elettrolita-solido
- Potenziale di Elettrodo
- Ion Selective Electrodes
- Ion Selective Field Effect Transistor
- Voltammetria
- Sensori di gas elettrochimici
- Sonda Lambda
- Sensori di gas catalitici

Soluzioni elettrolitiche

- Gli elettroliti sono sostanze che disciolte in soluzione si dissociano in ioni.
- Le soluzioni elettrolitiche sono tipicamente soluzioni acquose nella quale sono disciolti gli ioni dissociati
- Gli elettroliti aumentano la conducibilità (ionica) delle soluzioni
- Equilibrio dell'acqua
 - In condizioni di equilibrio una quantità di molecole d'acqua (neutre) è dissociata in ione ossidrilico (OH^-) e ione idrogeno (H^+). Lo ione idrogeno "protonizza" una molecola d'acqua formando uno ione idronio (H_3O^+).



- Il prodotto delle concentrazioni di H_3O^+ e OH^- è una costante (legge di azione di massa)

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_{acqua} = 10^{-14}$$

- Si definisce pH il logaritmo della concentrazione dello ione idrogeno (H^+), cioè della concentrazione di ioni idronio

$$pH = -\log[H^+]$$

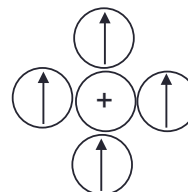
- Il pH varia da 1 a 14, la condizione pH=7 corrisponde a $[OH^-]=[H^+]$ condizione di neutralità

Acidi e basi

- La condizione di neutralità ($\text{pH}=7$) è analoga alla condizione di intrinsecità dei semiconduttori.
- Analogamente al doping dei semiconduttori, l'aggiunta di elettroliti (molecole che si dissociano in ioni) incrementa la concentrazione o di H^+ o di OH^- .
- Le sostanze che alterano la carica totale si chiamano acidi (se aumenta H^+) o basi (se aumenta OH^-).
- Tre definizioni
 - Secondo Arrhenius: gli acidi rilasciano H^+ e le basi OH^-
 - $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$: acido
 - $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$: base
 - Secondo Bronstead-Lowry: gli acidi cedono H^+ ad un'altra sostanza (base): coppia acido-base
 - $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ NH_3 base; H_2O : acido
 - Secondo Lewis: gli acidi accettano un doppietto elettronico da un'altra sostanza (Base) e formano un "addotto"
 - $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$ CO_2 acido di Lewis, OH^- base di Lewis

Concentrazione ed attività

- In acqua gli ioni sono circondati da molecole di acqua (molecola polare) e sono soggetti a numerose interazioni.
 - Ione-ione
 - Legame idrogeno
 - Effetti idrodinamici
 -



- Le molecole d'acqua schermano la carica ionica, per tenere conto di questo effetto si introduce per i fenomeni elettrochimici una concentrazione efficace detta *attività*.

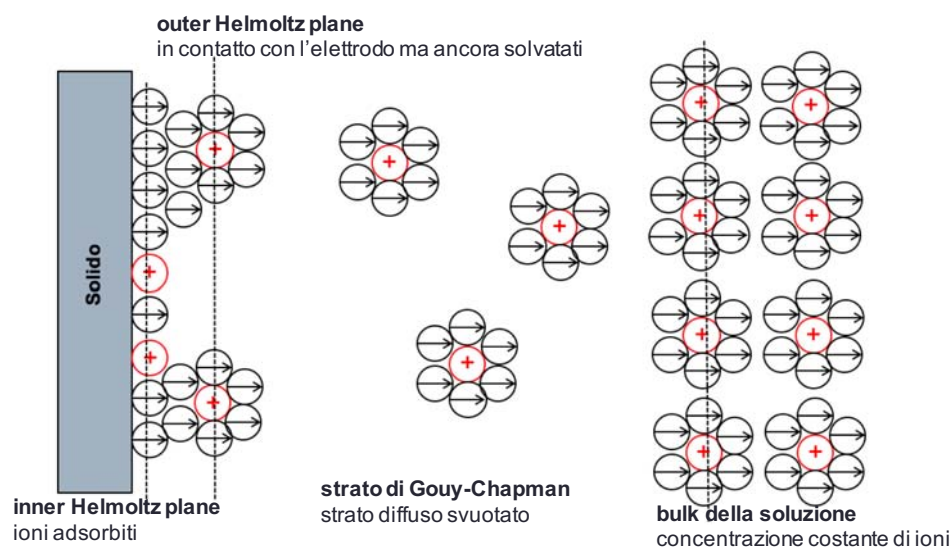
$$a = \gamma \cdot c$$

- Per $\gamma=1$ si la soluzione ha un comportamento ideale.
 - 10^{-4} M di HCl $\gamma=0.989$
 - 10^{-3} M di HCl $\gamma=0.966$
- Il pH misura la attività dello ione $[\text{H}^+]$

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

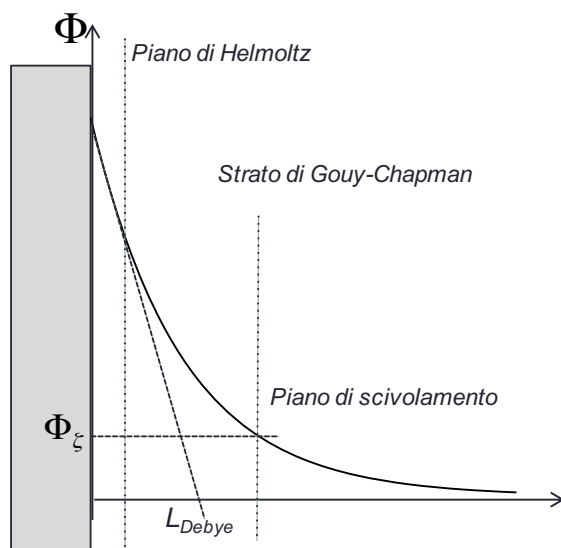
Interfaccia elettrolita - solido

- Le condizioni dell'interfaccia sono determinate dagli stessi principi che regolano le interfacce tra solidi. In particolare vale la eguaglianza (a T costante) dei potenziali elettrochimici (il livello di Fermi degli elettroni nei solidi)
- I solidi sono caratterizzati da un potenziale di superficie che attrae gli ioni dalla soluzione.
- La migrazione di ioni fa nascere un doppio strato di carica: uno prossimo alla superficie del solido e l'altro separato dal bulk della soluzione da uno strato svuotato di carica ionica (depletion layer)
- All'equilibrio si stabilisce un potenziale di built-in tra il solido e la soluzione. L'entità del potenziale dipende dalla concentrazione e dal tipo di ioni



Andamento del potenziale

- Al doppio strato di cariche corrisponde una serie di due capacità (C_H e C_{GC}).
- Rispetto alla soluzione si stabilisce un potenziale elettrico che decade esponenzialmente. La costante di decadimento è la lunghezza di Debye.



Lunghezza di Debye:

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot k \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I}} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

I : forza ionica

c_i : concentrazione specie i -esima

z_i carica ionica

Piano di scivolamento:

Definisce la superficie oltre la quale il liquido si muove liberamente.

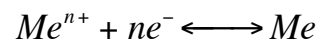
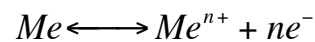
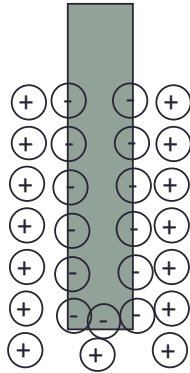
Il potenziale al piano di scorrimento è detto potenziale ζ .

Ion Selective Electrode

elettrodo di prima specie

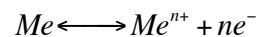
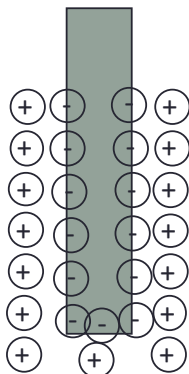
Solido metallico immerso in una soluzione dove sono presenti ioni dello stesso metallo. Gli atomi del metallo possono migrare verso la soluzione e gli ioni in soluzione aggregarsi al metallo. Il processo è regolato dai potenziali elettrochimici degli atomi di metallo nelle due fasi.

Dall'equilibrio dei potenziali elettrochimici discende il potenziale di elettrodo (analogo alla giunzione pn).



Potenziale di elettrodo: legge di Nernst

- Il potenziale di elettrodo è proporzionale alla attività della specie ionica.
- Per calcolare il potenziale di elettrodo è necessario considerare l'energia libera della specie ionica. Nel caso in esame tutte le grandezze termodinamiche sono costanti (T, P, V) tranne la concentrazione degli ioni: $G = G_0 + R \cdot T \ln a$



$$G_{Me} = G_{o,Me} + R \cdot T \cdot \ln a_{Me}$$

$$G_{Me^{n+}} = G_{o,Me^{n+}} + R \cdot T \cdot \ln a_{Me^{n+}}$$

$$\Delta G = G_{Me^{n+}} - G_{Me} = (G_{o,Me^{n+}} - G_{o,Me}) + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}$$

$$\Delta G = -L = -Q \cdot V = -n \cdot F \cdot V$$

$$-n \cdot F \cdot V = \Delta G_o + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}}$$

$$a_{Me} = 1 \text{ (il metallo è un solido puro)}$$

$$V = -\frac{\Delta G_o}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{n+}}$$

F: Faraday, carica di 1 mole di elettroni = $q N_A = 96500C$

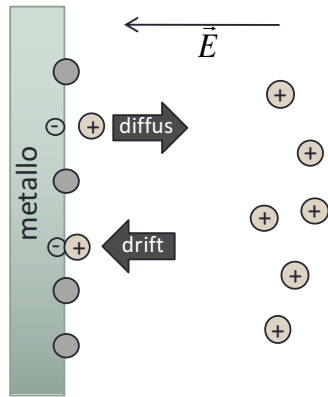
$$\frac{R \cdot T}{F} = \frac{k \cdot T}{q} \approx 26mV$$

In pratica è conveniente esprimere la relazione precedente con il logaritmo in base 10:

$$V = V_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \frac{1}{\log e} \log a_{Me^{n+}} = V_0 - K \cdot \log a_{Me^{n+}} \quad K \approx 59 \frac{mV}{decade}$$

Legge di Nernst ed equilibrio delle correntio

La differenza di concentrazione tra solido e liquido provoca una corrente di diffusione, lo spostamento di ioni dal liquido al solido genera un campo elettrico. Il campo elettrico si oppone (attraverso la corrente di drift) alla diffusione. Il campo elettrico di equilibrio determina la condizione di corrente totale nulla.



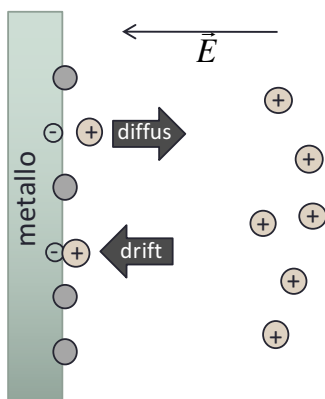
$$J_{diff} = -q \cdot D \cdot \nabla c; \quad J_{drift} = \sigma \cdot E = q \cdot \mu \cdot c \cdot E$$

$$equilibrio : J_{diff} = J_{drift} \Rightarrow -D \cdot \nabla c = \mu \cdot c \cdot E$$

$$\text{Relazione di Einstein} \quad \mu = \frac{q}{k \cdot T} D$$

$$\text{Carica ionica} \quad q = ne$$

Derivazione della Legge di Nernst dall'equilibrio della corrente



$$-D \cdot \frac{dc(x)}{dx} = \mu \cdot c(x) \cdot E(x) = -\mu \cdot c(x) \cdot \frac{dV(x)}{dx}$$

$$-D \cdot \frac{dc(x)}{dx} = -\frac{ne}{k \cdot T} \cdot D \cdot c(x) \cdot \frac{dV(x)}{dx}$$

$$-ne \cdot \frac{dV(x)}{dx} = -k \cdot T \cdot \frac{1}{c(x)} \cdot \frac{dc(x)}{dx} = -k \cdot T \cdot \frac{d \ln c(x)}{dx}$$

$$-ne \int_{elett}^{soluzione} \frac{dV(x)}{dx} dx = -k \cdot T \cdot \int_{elett}^{soluzione} \frac{d \ln c(x)}{dx} dx$$

$$-ne \cdot V_{sol} + ne \cdot V_{elett} = -k \cdot T \cdot \ln c_{sol} + k \cdot T \cdot \ln c_{elett}$$

$$ne \cdot V_{elett} = [ne \cdot V_{sol} + k \cdot T \cdot \ln c_{elett}] - k \cdot T \cdot \ln c_{sol}$$

$$V_{elett} = const. - \frac{k \cdot T}{ne} \cdot \ln c_{sol}$$

Equilibrio del potenziale elettrochimico

$$k \cdot T \cdot \ln c_{sol} - ne \cdot V_{sol} = k \cdot T \cdot \ln c_{elett} - ne \cdot V_{elett}$$

$$\mu_{sol} = \mu_{elett}$$

$$\left[\frac{k}{e} = \frac{R}{F} \right]$$

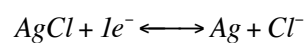
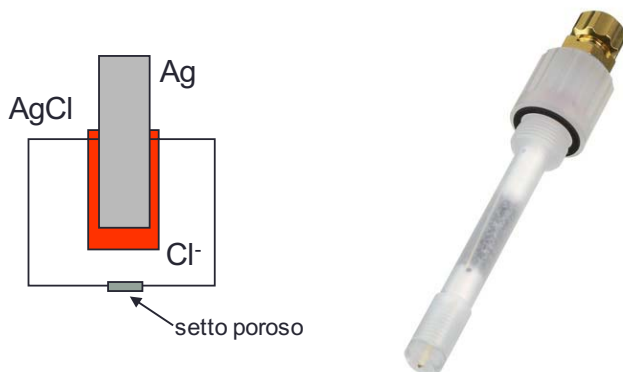
$$V_{elett} = const. - 2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{nF} \cdot \log a_{sol}$$

Costante di Nernst

$$2.303 \cdot \frac{R \cdot T}{F} = 59mV$$

Elettrodo di riferimento

- Il potenziale di elettrodo non può essere misurato direttamente, serve un potenziale costante di riferimento.
- Elettrodi di riferimento: cella elettrochimica, in contatto con la soluzione di misura, nella quale la concentrazione ionica rimane, in pratica, costante.
- Elettrodo Ag-AgCl:
 - Elettrodo di un metallo M, ricoperto da un sale poco solubile in contatto con una soluzione contenente ioni del sale (elettrodo di seconda specie)
 - Esempio elettrodo di Ag ricoperto di AgCl, in soluzione è presente una concentrazione satura di KCl
 - L'elettrodo comunica con la soluzione attraverso un setto poroso che consente un lento passaggio di ioni.
 - Durante la misura, per diffusione gli ioni Cl^- tendono a passare nella soluzione, ma a causa del setto poroso e della alta concentrazione, la concentrazione di Cl^- nella cella di riferimento rimane in pratica costante, quindi l'elettrodo presenta un potenziale costante che può essere usato per misurare una differenza di potenziale rispetto ad un elettrodo di lavoro.



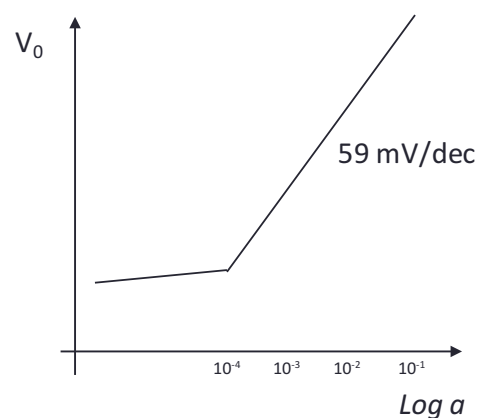
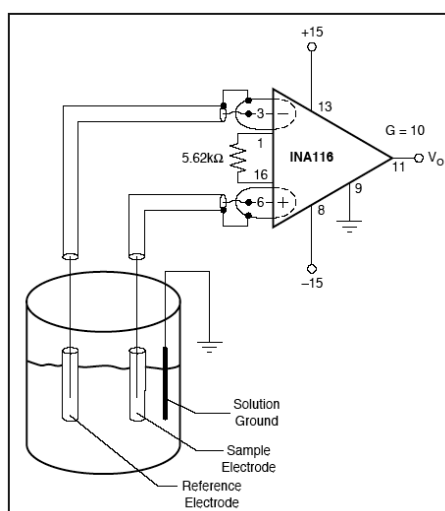
$$T = 25^\circ\text{C} \Rightarrow E = E_o + 0.059 \cdot \log \frac{[\text{AgCl}]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{Cl}^-]}$$

$$[\text{AgCl}] = [\text{Ag}] = 1 \text{ (solidi puri)}$$

$$E = E_o - 0.059 \cdot \log [\text{Cl}^-]$$

Misura potenziometrica

- Cella di misura formata da due semicelle con setto poroso (*frit glass*): lenta migrazione degli elettroliti che assicura la continuità elettrica.
 - A lungo andare, gli ioni Cl^- si disperdono nella semicella dell'elettrodo di misura.
- Se uno dei due elettrodi è tenuto ad un potenziale costante (riferimento) posso misurare la differenza di potenziale e quindi la concentrazione di ioni in una delle due semicelle.
- E' importante che nella soluzione non scorra corrente (amplificatore per strumentazione: $I_{in} \approx \text{fA}$).

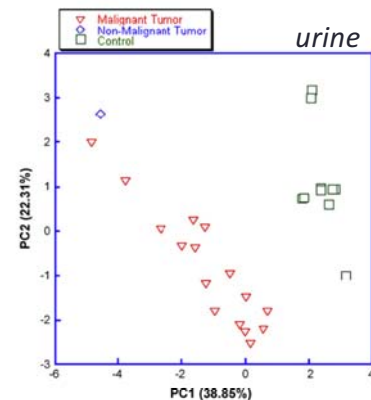
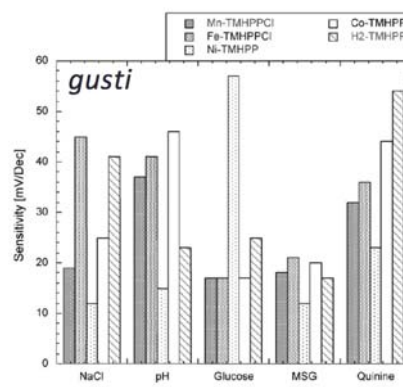
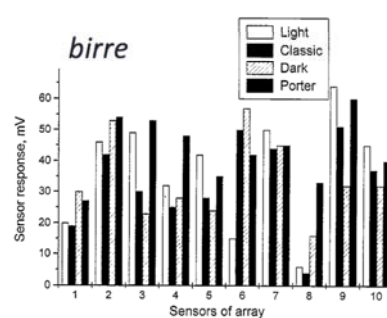
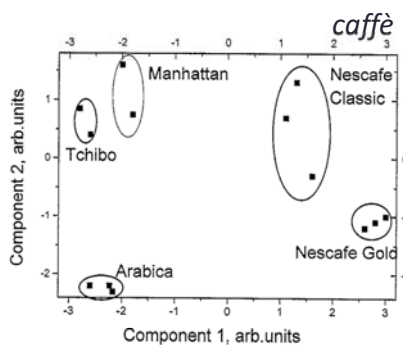


Esempio di ISE



Electrode	Model No.	Price	Housing	Sensor Type	Direct Measurement Range		Slope mV per Decade	pH Range	Temp. Range °C	Resp Time Secs	Interferences
					Molar	PPM					
Ammonia (NH ₃)	ISE-8710	\$280	Epoxy	Gas-sensing Combination	1.0-5x10 ⁻⁷	17000-0.01	56 ±3	above 11	0-50	30	Volatile amines
Ammonium (NH ₄ ⁺)	ISE-8711 ISE-8712	220 275	PVC Glass	Polymer membrane mono Combination	1.0-5x10 ⁻⁶	18000-0.1	56 ±2	4-10	0-50	30	K ⁺
Bromide (Br ⁻)	ISE-8720 ISE-8722	190 220	Epoxy Glass	Solid-state mono Combination	1.0-5x10 ⁻⁶	79900-0.4	57 ±2	2-14	0-80	20	S ²⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , high levels of Cl ⁻ and NH ₃
Cadmium (Cd ²⁺)	ISE-8730 ISE-8732	220 275	Epoxy Glass	Solid-state mono Combination	1x10 ⁻¹ -1x10 ⁻⁷	11200-0.01	27 ±2	2-12	0-80	20	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , high levels of Pb ²⁺ & Fe ²⁺
Calcium (Ca ²⁺)	ISE-8740 ISE-8742	220 275	PVC Glass	Polymer membrane mono Combination	1.0-5x10 ⁻⁶	40000-0.2	27 ±2	3-10	0-50	30	Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺
Carbon Dioxide (CO ₂) Carbonate (CO ₃ ²⁻)	ISE-8750	280	Epoxy	Gas-sensing Combination	1x10 ⁻² -1x10 ⁻⁴	440-4.4	56 ±3	4.8-5.2	0-50	30	Volatile weak acids
Chloride (Cl ⁻)	ISE-8760 ISE-8770	190 220	Epoxy Glass	Solid-state mono Combination	1.0-5x10 ⁻⁶	35500-1.8	56 ±2	2-12	0-80	20	S ²⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
Copper (Cu ²⁺)	ISE-8800 ISE-8802	220 275	Epoxy Glass	Solid-state mono Combination	1x10 ⁻¹ -1x10 ⁻⁶	6350-6.4x10 ⁻⁴	27 ±2	2-12	0-80	20	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , high levels of Cl ⁻ , Br ⁻ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺
Cyanide (CN ⁻)	ISE-8780 ISE-8782	190 220	Epoxy Glass	Solid-state mono Combination	1x10 ⁻² -5x10 ⁻⁶	260-0.13	57 ±2	11-13	0-80	20	S ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻
Fluoride (F ⁻)	ISE-8790 ISE-8795	220 275	Epoxy Glass	Solid-state mono Combination	Saturated-1x10 ⁻⁶	Saturated-0.02	57±2	5-8	0-80	20	OH ⁻
Fluoroborate (BF ₄ ⁻)	ISE-8810 ISE-8812	220 275	PVC Glass	Polymer membrane mono Combination	1.0-7x10 ⁻⁶	10800-0.1 (as B)	56 ±2	2.5-11	0-50	30	ClO ₄ ⁻ , I ⁻ , CN ⁻
Iodide (I ⁻)	ISE-8715 ISE-8716	190 220	Epoxy Glass	Solid-state mono Combination	1.0-5x10 ⁻⁶	127000-6x10 ⁻⁸	57 ±2	0-14	0-80	20	S ²⁻ , CN ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , NH ₃
Lead (Pb ²⁺)	ISE-8725 ISE-8726	220 275	Epoxy Glass	Solid-state mono Combination	1x10 ⁻¹ -1x10 ⁻⁶	20700-0.2	25 ±2	3-8	0-80	20	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , high levels of Cd ²⁺ and Fe ²⁺

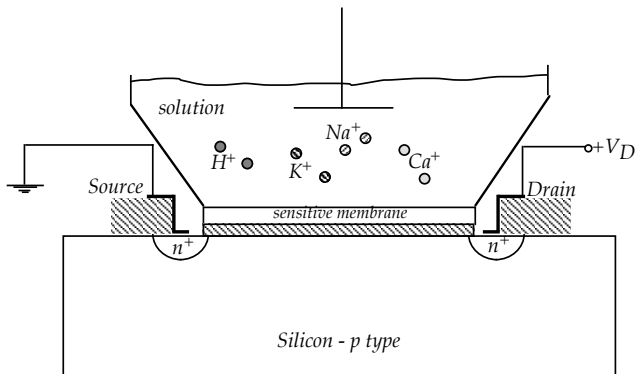
Matrice di elettrodi non selettivi: lingua elettronica



Di Natale et al. *Sens Actuators B*, 1997
 Paolesse et al. *Sens Actuators B*, 2003
 Lvova et al. *Talanta*, 2009

Ion Selective Field Effect Transistor: ISFET

- Il potenziale di elettrodo funge da tensione di gate di un MOSFET.
- In pratica, il gate del MOSFET è rimpiazzato da una soluzione elettrolitica (compreso l'elettrodo riferimento).
- Il potenziale di elettrodo si aggiunge al potenziale di gate e determina la corrente I_{DS} .



70

IEEE TRANSACTIONS ON BIO-MEDICAL ENGINEERING, JANUARY 1970

Short Communications

Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements

P. BERGVELD

Abstract—The development of an ion-sensitive solid-state device is described. The device combines the principles of an MOS transistor and a glass electrode and can be used for measurements of ion activities in electrochemical and biological environments. Some preliminary results are given.

INTRODUCTION

In general the measurement of ion activities in electrochemical and biological environments is performed by the registration of the potential difference between two electrodes. This potential difference should only depend on the ion activity a_{ion} as represented by the Nernst equation

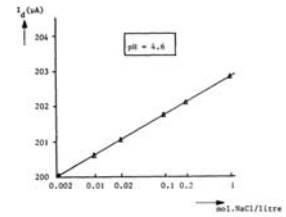
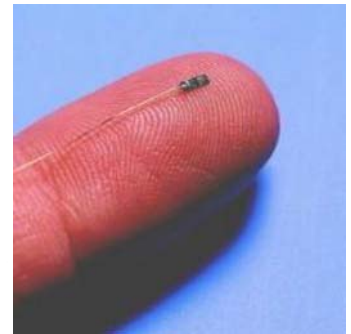
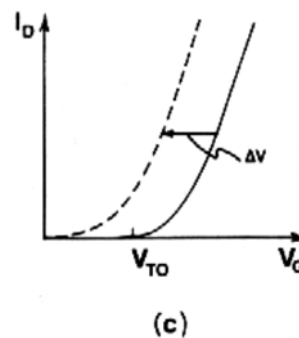
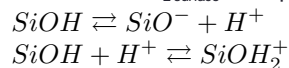


Fig. 1. Drain current as a function of the molarity of the NaCl solution.



pH sensitive ISFET

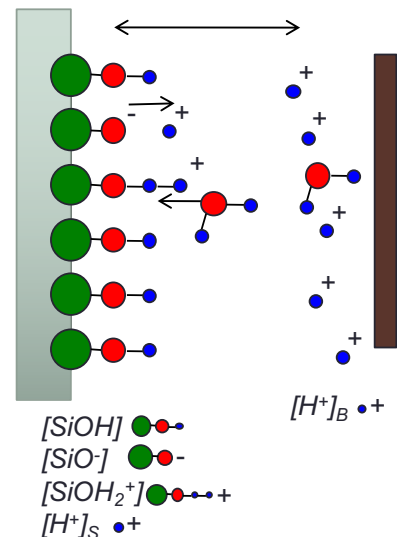
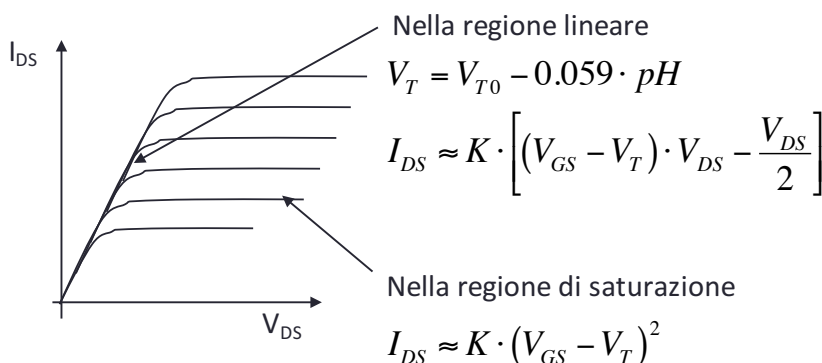
- La superficie dell'ossido di silicio ha proprietà tali che a contatto con un'elettrolita sviluppa un potenziale di superficie funzione della concentrazione di ioni H^+
- Il valore del potenziale di elettrodo segue la legge di Nernst
 - Il potenziale di elettrodo modifica il valore della tensione di soglia dell'ISFET.

Interfaccia SiO_2 surface – acqua:

pH_{pzc} : point zero charge
valore del pH in
corrispondenza del quale
la carica in superficie è
nulla

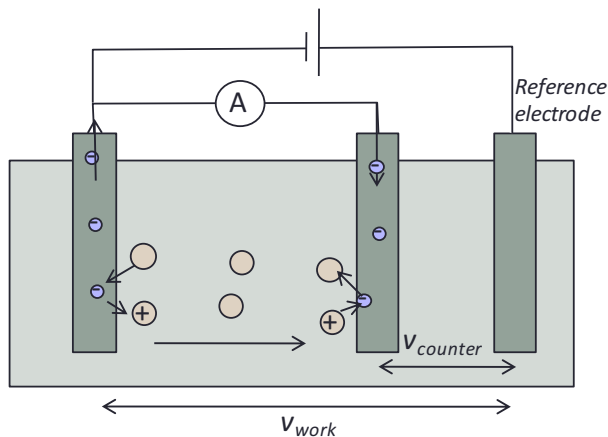
Potenziale tra SiO_2 surface e elettrodo di riferimento:

$$V = 2.303 \frac{kT}{q} (pH_{pzc} - pH) = V_0 - 0.059 \cdot pH [V]$$



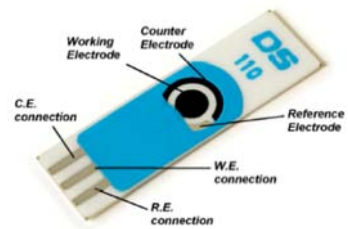
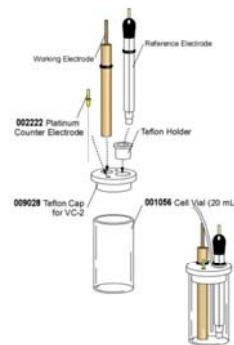
Misura amperometrica

- La misura amperometrica consiste nel misurare la corrente che scorre, attraverso gli elettrodi metallici, nella soluzione
- Negli elettrodi e nel circuito esterno la corrente è elettronica mentre nella soluzione è ionica, è necessario quindi un fenomeno di conversione, sulla superficie degli elettrodi, da corrente elettronica in corrente ionica



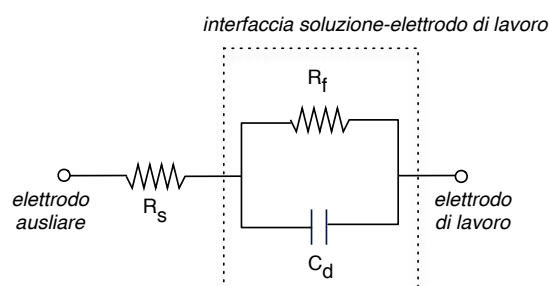
La corrente scorre tra l'elettrodo di lavoro ed il contro-elettrodo.

Poiché i potenziali di elettrodo dipendono dalla soluzione, è necessario applicare la tensione attraverso un elettrodo il cui potenziale sia indipendente dalla soluzione (elettrodo di riferimento).



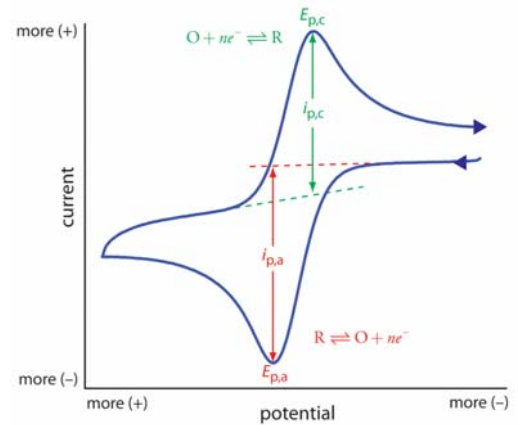
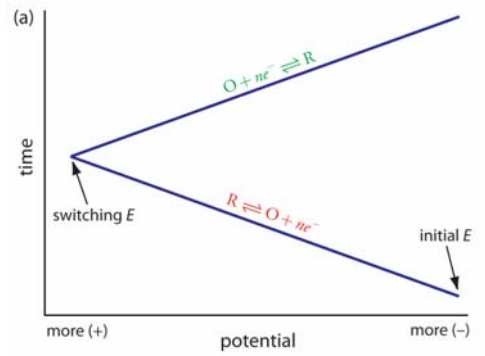
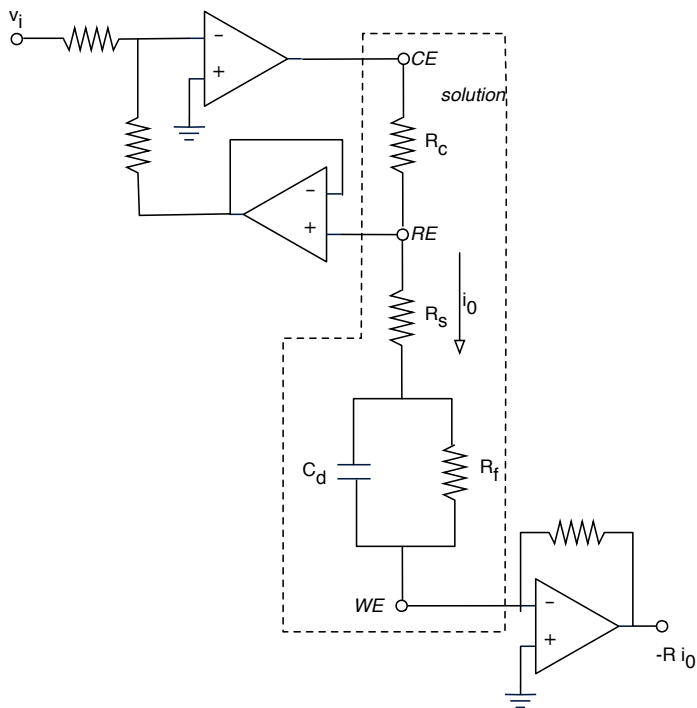
Misure amperometriche

- Sotto opportuni potenziali, alla superficie dell'elettrodo le molecole in soluzione possono essere ionizzate positivamente o negativamente
- Reazioni redox: ossidazione: perdita di elettroni; riduzione: acquisto di elettroni
- La misura della corrente elettrica in funzione del potenziale applicato consente di studiare le energie di ossidazione e riduzione.
- Questo fornisce un metodo per la misura di specie chimiche in soluzione
- Poiché i potenziali di elettrodo dipendono dalle specie in soluzione è necessaria una configurazione circuitale ad-hoc attraverso un circuito detto potenziostato
- La conducibilità di una soluzione tra due elettrodi in presenza di reazioni redox è rappresentata da un semplice circuito equivalente. L'elettrodo ausiliare serve ad applicare tensione all'elettrodo di lavoro e a creare la differenza di potenziale per la corrente,



- R_s resistenza della soluzione
- R_f resistenza dovuta al rilascio o alla cattura di elettroni all'elettrodo
- C_d capacità del doppio strato

circuito potenziostato



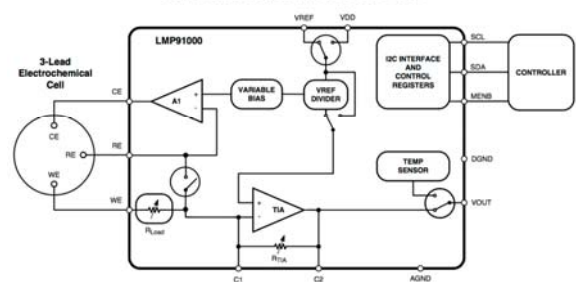
Potenziostato



PalmSens4™

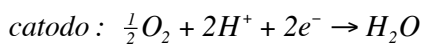
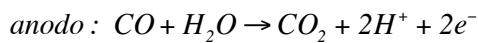


Simplified Application Schematic

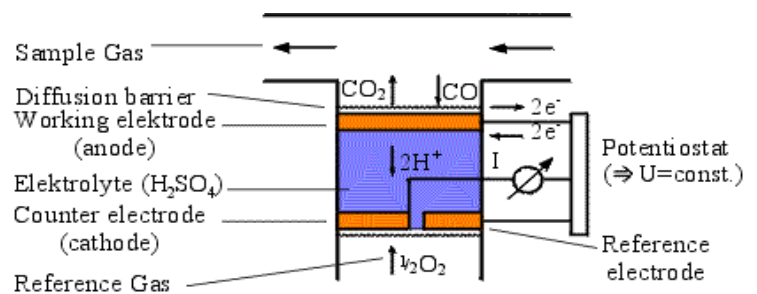


Sensori di gas amperometrico fuel cell

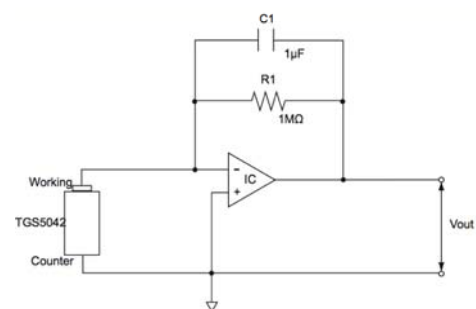
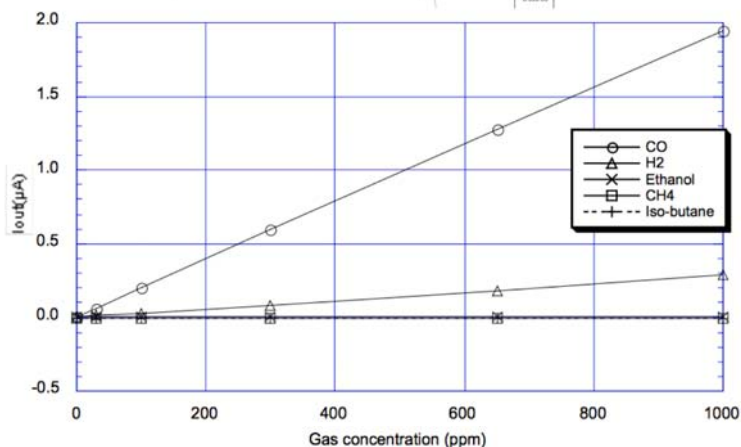
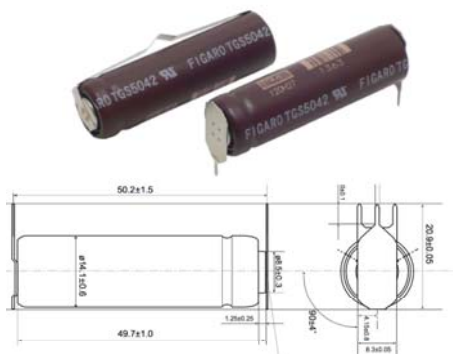
- Sensori elettrochimici che sfruttano le reazioni di ossidazione e riduzione di gas in presenza di un elettrodo catalitico.
- Esempio sensori di CO ad elettrodo di Platino:
 - Il CO, attraverso una membrana porosa entra in contatto con l'elettrodo e la soluzione.
 - Reagisce con l'acqua liberando CO₂ e due elettroni
 - A causa della polarizzazione gli elettroni scorrono nel circuito esterno e di conseguenza due ioni H⁺ si muovono nella soluzione elettrolitica
 - Al controelettrodo, i due protoni si combinano con due elettroni e con l'ossigeno molecolare, gas di riferimento che permea a contatto con il controelettrodo. La reazione produce una molecola d'acqua
 - La corrente è proporzionale al rate di reazioni di CO all'anodo e quindi alla concentrazione di CO.



$$I_{U=\text{cost}} \propto P_{\text{CO}}$$

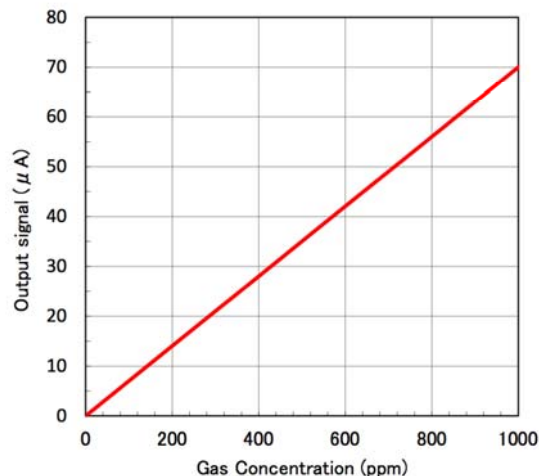
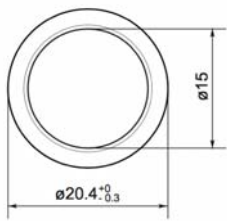


Figaro TGS5042 sensore elettrochimico per CO



Item	Specification
Model number	TGS5042-A00 (pin version) TGS5042-B00 (ribbon version)
Target gases	Carbon monoxide
Typical detection range	0 ~ 10,000ppm
Output current in CO	1.2~2.4nA/ppm
Baseline offset(*1)	<±10ppm equivalent
Operating temperature(*2,*3)	0°C ~ +50°C (continuous) -5°C ~ +55°C (intermittent)
Operating humidity	5 ~ 99%RH (no condensation)
Response time (T90)	within 60 seconds
Storage conditions (*2,*3)	-5°C ~ +55°C
Weight	approx. 12g
Standard test conditions	20±2°C, 40±10%RH

Figaro FECS40-1000 sensore elettrochimico per CO



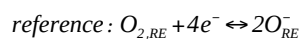
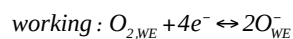
Detection Gas	Carbon Monoxide
Detection Range	0 ~ 1000 ppm
Maximum Overload	1500 ppm
Output Signal	70 ± 15 nA/ppm (*)
Repeatability	±2% (*)
Resolution	1 ppm (*)
Typical Baseline Range (Pure air)	-2 ppm to +3 ppm(*)
Typical Response Time (t ₉₀)	< 30 sec (*)
Baseline Shift (-20 ~ 50°C)	< 10 ppm(*)
Long Term Output Drift	< 5% /year (*)
Expected Life Time	3 years (*)
Operating Temperature	-20 ~ 50°C
Operating Humidity	15 ~ 90% RH

Table1 Cross Sensitivity of FECS40-1000 (20°C)

Gas	Concentration (ppm)	Typical Carbon Monoxide Concentration(ppm)Equivalent
Carbon Monoxide	100	100
Hydrogen	100	< 40
Carbon Dioxide	5,000	0
Sulphur Dioxide	30	0
Hydrogen Sulfide	30	0
Nitric Oxide	30	< 3
Nitrogen Dioxide	30	0
Ammonia	100	0
Ethanol	200	0

Sensori potenziometrico di ossigeno

- Sensore potenziometrico con conduttore ionico a stato solido
- Gli elettrodi di riferimento e di lavoro sono in platino poroso
- Il conduttore è Zirconia-Yttria (YSZ: ZrO₂+3% Y₂O₃) conduttore di O₂⁻
- L'elettrodo di riferimento è esposto ad una pressione Parziale nota e costante di O₂ ([O₂]_{RE}) le reazioni agli elettrodi sono:



il potenziale degli elettrodi è:

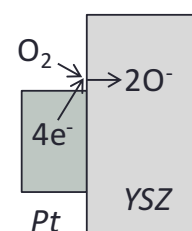
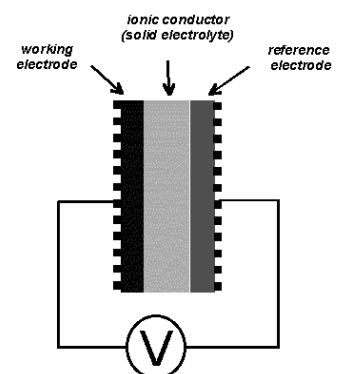
$$V_{WE} = V_0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[O_{2,WE}]}{2[O_{WE}^-]} \right); \quad V_{RE} = V_0 + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[O_{2,RE}]}{2[O_{RE}^-]} \right)$$

$$\Delta V = V_{WE} - V_{RE} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[O_{2,WE}]}{[O_{2,RE}]} \cdot \frac{2[O_{RE}^-]}{2[O_{WE}^-]} \right)$$

grazie alla conducibilità ionica la concentrazione di O⁻ nel solido è costante quindi:

$$\Delta V = V_{WE} - V_{RE} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{[O_{2,WE}]}{[O_{2,RE}]} \right)$$

$$\frac{RT}{4F} = \frac{kT}{4q} = 6.5mV \text{ a } T = 300K$$

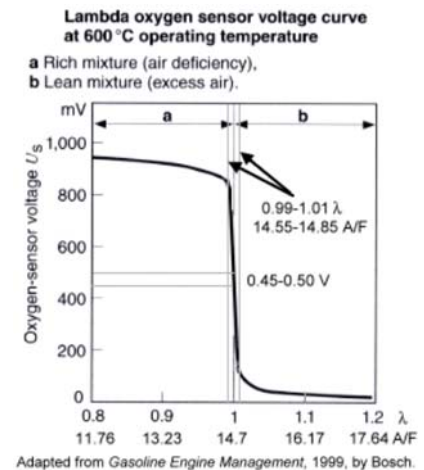
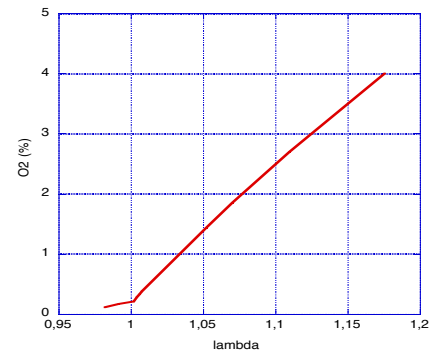


Il coefficiente Lambda

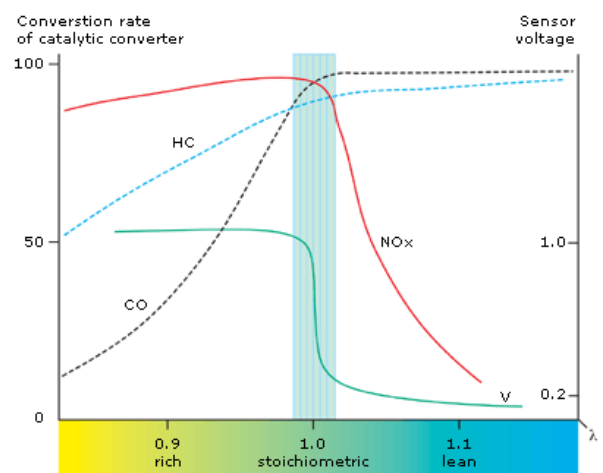
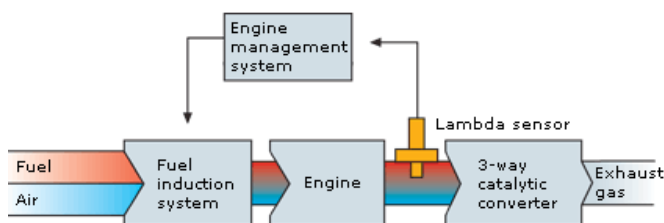
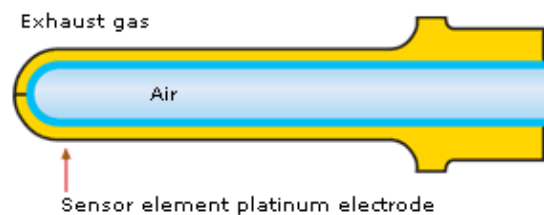
- I catalizzatori a tre vie forniscono la massima efficienza nella rimozione di CO, HC ed NO₂ in corrispondenza di una precisa relazione tra la massa d'aria e la massa del carburante. Questa quantità è detta coefficiente λ il valore ottimale corrisponde a coefficiente $\lambda=1$.

$$\lambda = \frac{\left(\frac{M_{air}}{M_{fuel}} \right)_{exhaust}}{\left(\frac{M_{air}}{M_{fuel}} \right)_{stoichiometric}}$$

- In condizioni di equilibrio termodinamico e per composizioni note del carburante (rapporti C/H e C/O) esiste una relazione univoca tra il coefficiente λ e la concentrazione di O₂
- Il sensore a zirconia ha una grande sensibilità nell'intorno di $\lambda=1$ ed è impiegato come sonda lambda nelle autovetture

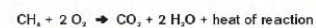
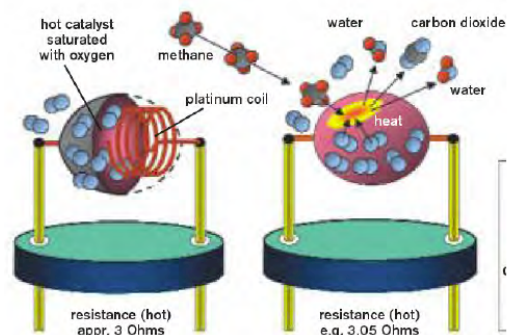
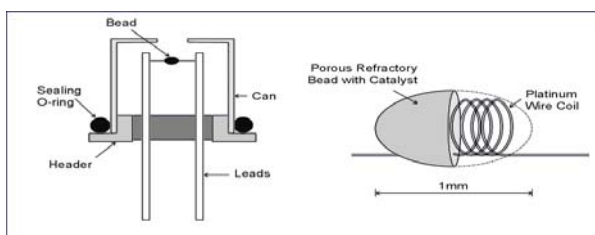


La sonda lambda

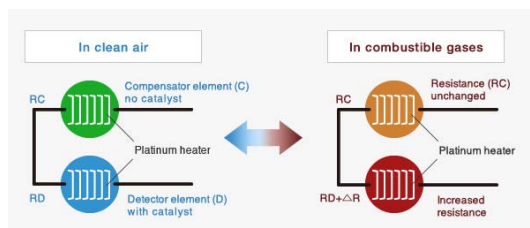


Sensore di gas catalitico esempio sensore di metano

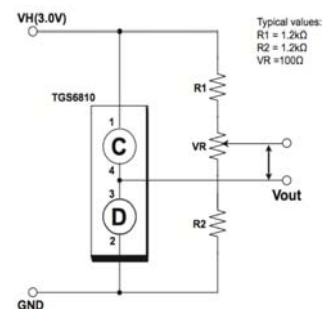
- L'elemento sensibile è un grano di materiale ceramico (pellistor) contenente delle particelle di platino. Il grano (bead) è depositato attorno ad un filamento metallico (RTD) che attua e misura la temperatura.
- La reazione chimica viene rivelata attraverso la variazione di temperatura del bead.
- Per far avvenire la reazione è necessario almeno il 12% di O₂ in aria.
- Per il metano si ottengono limiti di rivelazione inferiori al 10% del limite di esplosività (LEL=1% in aria standard = 10000 ppm).



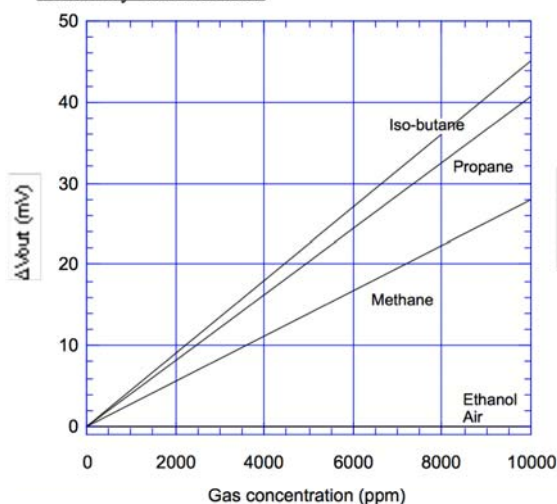
Figaro TGS 6810 sensore catalitico di metano



*mezzo ponte con
resistenza di
riferimento senza
catalizzatore*



Sensitivity Characteristics:



Model number	TGS 6810-D00	
Sensing element type	Catalytic	
Target gases	Methane, propane, iso-butane	
Typical detection range	0~100%LEL of each gas	
Standard circuit conditions	Operating voltage	3.0±0.1V AC/DC
Electrical characteristics under standard test conditions	Heater current	175mA (typical)
	Heater power consumption	525mW (typical)
	Zero offset	-15 ~ +55mV
	Output sensitivity (ΔVout)	methane 10~18mV in 5000ppm iso-butane 5~11mV in 1800ppm
Standard test conditions	Test gas conditions	Methane/iso-butane in air at 20±2°C, 65±5%RH
	Circuit conditions	3.0±0.05V AC/DC
	Conditioning period before test	≤30 sec.
Operating conditions	-10°C~+50°C, ≤95%RH (w/o dew condensation)	
Storage conditions	-10°C~+60°C, ≤95%RH (w/o dew condensation)	