

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 556**

51 Int. Cl.:
G01N 21/77 (2006.01)
G01K 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08736285 .1**
96 Fecha de presentación: **16.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2140249**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **SENSOR DE GAS.**

30 Prioridad:
17.04.2007 GB 0707303

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.01.2012

73 Titular/es:
Université de Mons
Place du Parc 20
7000 Mons, BE

72 Inventor/es:
CAUCHETEUR, Christophe;
MEGRET, Patrice;
DEBLIQUY, Marc y
LAHEM, Driss

74 Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 372 556 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sensor de gas

5 La presente invención se refiere a sensores para la detección de gas y para medidas de concentraciones de gas; en particular, se refiere a un sensor de fibra óptica para la medida de concentraciones de gas en una atmósfera oxidante tal como aire.

Convencionalmente, la medida de concentraciones de gas es posible usando celdas electroquímicas, pelistores, sensores semiconductores o sensores ópticos.

10 Los pelistores son sensores catalíticos puntuales. Están hechos de dos bobinas de platino; el elemento de detección y el elemento de compensación. Ambas bobinas están recubiertas con materiales cerámicos aglomerados; para el elemento de detección se añaden catalizadores de metales nobles. Cuando un gas combustible se pone en contacto con el elemento de detección de gas, dicho gas es oxidado y la reacción genera calor, lo que conduce a un aumento de la temperatura de la bobina de platino de detección mientras que no se produce cambio de temperatura en el elemento de compensación. La elevación de la temperatura es directamente proporcional a la concentración del gas y, puesto que el valor de la resistencia del alambre de platino es dependiente del cambio de temperatura, la
15 concentración de gas se mide mediante un sencillo puente de Wheatstone. La diferencia de potencial entre el elemento de detección (detector) y el elemento de compensación (compensador) refleja la concentración del gas.

20 Los sensores semiconductores están hechos de una película semiconductor sensible. Cuando la película sensible se pone en contacto con una mezcla de gases, uno o varios de los gases de la mezcla pueden ser adsorbidos sobre la superficie de la película. Cuando la interacción sólido-gas adsorbido es suficientemente fuerte, los electrones se pueden transferir, originando una modificación del número de portadores de carga (electrones y huecos). Los gases adsorbidos actúan, de este modo, como agentes dopantes de la superficie y modifican consecuentemente la conductividad del material semiconductor. Mediante el equilibrio de adsorción, existe una relación entre la conductividad y la concentración de un gas dado. Por lo tanto, la medida de la conductividad de una película semiconductor permite la detección de un gas particular. Cuando los gases adsorbidos son receptores de electrones (O_2 , SO_2 y NO_2 , por ejemplo), se produce una transferencia electrónica desde la película a las moléculas adsorbidas. El número de huecos así como la conductividad de la película aumenta para semiconductores de tipo p mientras que, en el caso de semiconductores de tipo n, el número de electrones y la conductividad de la película disminuye. Otros gases tales como NH_3 , H_2 y CO actúan como donadores de electrones. En este caso, la conductividad de los semiconductores de tipo n aumenta mientras que la conductividad de los semiconductores de tipo p disminuye. Para aumentar la sensibilidad de los sensores semiconductores, la capa de semiconductores puede presentar una estructura porosa o estar depositada como una película delgada.

30 Tanto los pelistores como los sensores semiconductores requieren suministro eléctrico. Por lo tanto, los sensores ópticos se usan ventajosamente en ambientes en los que la electricidad no está permitida. Los sensores ópticos también tienen la gran ventaja de estar miniaturizados, ya que la fibra óptica esta hecha de dos cilindros concéntricos (el núcleo en el que la luz es guiada mediante reflexiones totales internas rodeado por un recubrimiento) con un diámetro total de 125 micrómetros. Los sensores de fibra óptica son particularmente interesantes en comparación con otras tecnologías tales como pelistores o sensores semiconductores debido a que ofrecen ventajas únicas tales como inmunidad a las interferencias electromagnéticas, peso ligero, flexibilidad, estabilidad, tolerancia a altas temperaturas e incluso durabilidad frente a los ambientes de alta radiación. Una única fibra óptica también puede ofrecer detección distribuida o quasi-distribuida, lo cual no es posible con pelistores y sensores semiconductores que proporcionan medidas puntuales.

45 Los sensores de fibra óptica se pueden subdividir en sensores extrínsecos e intrínsecos. En los sensores extrínsecos, la fibra óptica se usa sólo para propagar la luz hacia un sensor externo. Inversamente, los sensores intrínsecos hacen uso de la propia fibra óptica como sistema de detección. Los sensores intrínsecos se pueden usar de diversas formas

50 En una de las formas, se deposita un material sensible en el extremo de una fibra óptica en la que se inyecta una luz monocromática a través de un distribuidor. La señal reflejada por el extremo de la fibra es monitorizada y refleja la concentración de gas. Realmente, la capa sensible se escoge de tal manera que el gas que va a ser detectado origine una modificación de su índice de refracción, una modificación del espectro de fluorescencia o una modificación de la polarización de la luz reflejada. Como para el caso de los pelistores y los sensores semiconductores, este tipo de sensores de fibra óptica sólo permite medidas puntuales.

55 En otro forma, se usa el campo evanescente asociado a la propagación de la luz en la fibra óptica. La onda evanescente puede acoplar luz del núcleo al recubrimiento. Por lo tanto, si el recubrimiento es localmente retirado y reemplazado por una capa sensible capaz de absorber la energía del campo evanescente (absorción evanescente), para crear fluorescencia en la región que rodea al núcleo (excitación evanescente) o acoplar la fluorescencia del

medio circundante con la luz transmitida por el núcleo de la fibra (colección evanescente), se puede detectar una modificación de la señal transmitida la cual se puede relacionar con la concentración del gas.

En una forma adicional, se puede generar una modulación local del índice de refracción del núcleo de la fibra mediante una sensibilización ultravioleta para crear una rejilla de fibra óptica.

- 5 Entre las rejillas de fibra óptica, las más a menudo usadas son las denominadas rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes (FBG) ya que la modulación del núcleo de la fibra se caracteriza por una periodicidad constante. Éstas actúan como espejos selectivos en longitud de onda, reflejando algunas longitudes de onda alrededor de la longitud de onda Bragg definida por la siguiente ecuación:

$$\lambda_{Bragg} = 2 n_{eff} \Lambda$$

- 10 en la que n_{eff} es el índice de refracción efectivo del núcleo de la fibra y Λ es la periodicidad de la modulación del índice de refracción. Estos parámetros son sensibles a las perturbaciones externas tales como la temperatura y la tensión mecánica axial que afectan a la fibra que contiene la rejilla. El resultado es un desplazamiento, sin modificación de la forma, de los espectros reflejado y transmitido. Por lo tanto, la información acerca de la perturbación externa está codificada por la longitud de onda en el espectro reflejado y transmitido. El orden de magnitud del desplazamiento de la longitud de onda Bragg en respuesta a un cambio de temperatura es de 10 picómetros por grado centígrado (pm/°C) alrededor de 1550 nm, mientras que la sensibilidad a la tensión axial es del orden de 1 pm/ $\mu\epsilon$ (1 $\mu\epsilon$ corresponde a un alargamiento de 1 μm de una fibra óptica de 1 m de longitud). La respuesta de las rejillas de Bragg de fibra óptica a las perturbaciones externas es lineal y sin histéresis. Las longitudes de onda en cualquier lado de la longitud de onda Bragg son transmitidas sin modificación a través del sensor. Esta propiedad permite la multiplexación de muchos sensores a lo largo de una única fibra óptica y da origen a una detección quasi-distribuida: la fuente óptica y el receptor pueden estar compartidos entre todas las unidades de detección

- Los sensores de gases que utilizan rejillas de Bragg de fibra óptica han sido implementados depositando un capa sensible sobre la rejilla. La capa tiene la propiedad de dilatarse en presencia del gas que va a ser detectado, originando una tensión axial medida por la rejilla. Por ejemplo, se han usado recubrimientos de poliimida para medir los niveles de humedad y se han usado recubrimientos de paladio para detectar concentraciones de hidrógeno. Sin embargo, las rejillas de Bragg de fibra óptica recubiertas con Pd tienen la desventaja de tener un tiempo de respuesta muy largo lo que origina un efecto de histéresis entre las respuestas obtenidas para concentraciones de hidrógeno crecientes y decrecientes. Además, el comportamiento de dichos sensores en ambientes oxidantes (por ejemplo, aire) no es conocido, ya que todos los estudios previos mostraban resultados de experimentos realizados en un ambiente de nitrógeno y principalmente dedicados a aplicaciones aeroespaciales.

- Existen otros tipos de rejillas; rejillas de Bragg de periodo largo (LPG) o rejillas de Bragg Inclinadas (TBG). El solicitante no es consciente de que estas rejillas hayan sido utilizadas para la detección de gases.

- Las rejillas de periodo largo se caracterizan por una periodicidad de la modulación del índice del núcleo del orden de 500 μm , mientras que las rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes tienen una periodicidad de aproximadamente 500 nm. Éstas permiten un fuerte acoplamiento entre el modo del núcleo y los modos del recubrimiento dirigidos hacia adelante. A medida que se propagan cerca de la interfaz recubrimiento-medio circundante, son muy sensibles a dicho medio circundante, permitiendo el uso de rejillas de periodo largo como detectores de temperatura, tensión, curvatura e índice de refracción. Las rejillas de fibra óptica de periodo corto inclinadas se caracterizan por una periodicidad de la modulación del índice del núcleo similar a las de las rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes. Esta modulación se inclina con respecto al eje de la fibra y, como consecuencia, el modo del núcleo dirigido hacia adelante se acopla tanto al modo del núcleo dirigido hacia atrás como a los diferentes modos del recubrimiento dirigidos hacia atrás.

- El documento GB2192710 propone un sensor de gases que incluye una fibra óptica recubierta con un catalizador capaz de catalizar la combustión de un gas combustible que va a ser detectado. Esta combustión catalítica causa un cambio en la temperatura, generalmente un aumento de temperatura. Dicho cambio de temperatura se puede detectar por cualquier medio adecuado, por ejemplo, observando un cambio en el índice de refracción de la fibra.

- El documento GB2230855 describe un calorímetro de película delgada que comprende una fibra óptica recubierta con un material absorbente. Un fluido interactúa térmicamente con dicho material absorbente, originando cambios en la fibra óptica producidos por una transferencia de calor hacia la misma. La fibra óptica recubierta se coloca en una cámara de alto vacío y, una vez utilizada, debe ser reemplazada.

- Según uno de sus aspectos, la presente invención proporciona un sensor de gases de múltiples usos como el definido en la reivindicación 1. Las reivindicaciones adjuntas definen aspectos preferidos y/o alternativos de la invención.

Esta puede proporcionar propiedades ventajosas que incluyen una o cualquier combinación de:

- la detección y las medidas de concentración del gas se pueden hacer en una atmósfera oxidante (por ejemplo un atmósfera de O₂, aire,...)
- se puede conseguir una detección distribuida o quasi-distribuida (en contra de una medida de un único punto);
- 5 - la respuesta del sensor es preferiblemente lineal y sin ninguna histéresis significativa;
- la respuesta del sensor puede ser selectiva y extremadamente rápida (sólo unos pocos segundos) tanto para concentraciones de gases crecientes y decrecientes;
- la sensibilidad del sensor es preferiblemente mejor que con los sistemas anteriores, como consecuencia, el límite de detección del gas se reduce;
- 10 - se puede alcanzar muy buena sensibilidad a cualquier nivel de humedad relativa del ambiente;
- la sensibilidad puede ser lo suficientemente alta para que los dispositivos de medida convencionales de bajo coste puede ser utilizados como equipos de tratamientos de señales;
- la reversibilidad de la reacción sufrida por la capa reactiva proporciona un sensor de gases de múltiples usos, es decir, un sensor de gases que puede ser usado nuevamente después de una o más detecciones de gases. Después de una detección de gases, la capa reactiva se puede oxidar nuevamente por contacto con el oxígeno y adaptarse de nuevo para generar un cambio de temperatura cuando se pone en contacto con el gas que va a ser detectado.

El cambio de temperatura puede ser un aumento o disminución de la temperatura, es decir, la capa reactiva puede sufrir respectivamente una reacción exotérmica o endotérmica. Se prefiere una reacción exotérmica. Aunque las realizaciones siguientes se describen en relación a una reacción exotérmica, es evidente que se puede considerar a su vez una reacción endotérmica.

En una realización preferida, la zona de detección sensible a la temperatura puede comprender una pluralidad de rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes (FBG) separadas dispuestas a lo largo de la fibra óptica. Preferiblemente, cada rejilla de Bragg de fibra óptica uniforme está asociada a, más preferiblemente recubierta por, una capa reactiva que sufre una reacción exotérmica en presencia del gas que va a ser detectado. Esto significa que puede haber un contacto directo entre la rejilla y la capa reactiva, o no, con la condición de que el calor generado por la reacción exotérmica puede alcanzar todavía la rejilla. Alternativamente, la capa reactiva puede recubrir sustancialmente toda la superficie externa de la fibra óptica. La elevación de temperatura, correspondiente a la concentración de gas en la atmósfera, es detectada por el desplazamiento de la longitud de onda Bragg, cuando la luz es inyectada a través de la fibra que contiene las rejillas. Esta disposición de sensor se puede usar o bien en transmisión o en reflexión con un distribuidor óptico. Esto permite una detección quasi-distribuida y, como consecuencia, un mejor uso de la fuente óptica y del detector.

Cuando se usan rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes separadas para la zona de detección, puede resultar ventajoso proporcionar la fibra óptica con otras rejillas de Bragg uniformes ligeramente diferentes (en esta memoria denominadas "rejillas de Bragg de fibra óptica de referencia") separadas por unos pocos milímetros de las primeras. En este caso, la primera rejilla se recubre con la capa reactiva y actúa como sensor de gases mientras que la segunda rejilla se deja sin recubrir y da información acerca de la temperatura exterior. Ésta se puede usar para medir la temperatura exterior y/o compensar las fluctuaciones en la temperatura exterior.

En una realización alternativa del sensor, preferiblemente, la zona de detección sensible a la temperatura, comprende un sistema adaptado para activar la capa reactiva, por ejemplo, mediante el acoplamiento exterior de luz del núcleo de la fibra a o hacia la capa reactiva, en particular por medio del recubrimiento de la fibra. Por ejemplo, la zona de detección puede comprender rejillas de periodo largo (LPG) o rejillas de periodo corto inclinadas (TBG). El orden de magnitud del desplazamiento de la longitud de onda de una rejilla de periodo largo en respuesta a un cambio de temperatura es 10 veces superior que en el caso de rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes. Las rejillas de fibra óptica de periodo corto inclinadas presentan una sensibilidad a la temperatura similar a la de las rejillas de Bragg de fibra óptica. Cuando las rejillas LPG ó TBG se asocian a una capa reactiva de manera que se usan como sensores de concentración de gases, éstas pueden presentar una mayor sensibilidad en comparación con las rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes y, por lo tanto, resultar ventajosas. Éstas se pueden usar para originar una propagación de luz en el recubrimiento y/o la capa reactiva; pueden facilitar y/o mejorar la reacción entre el gas que va a ser detectado y la capa reactiva suministrando la energía o parte de la energía de activación necesaria, por ejemplo, mediante un efecto fotocatalítico. Esto puede mejorar la sensibilidad y reducir el límite de detección del gas. En esta realización, la capa reactiva puede preferiblemente recubrir sustancialmente (preferiblemente más del 90%, más del 95% de la superficie) toda la superficie externa de la fibra óptica. De manera alternativa, las rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes y las rejillas de fibra óptica de periodo largo se pueden

5 superponer en los mismos sitios de la fibra óptica. En dicha realización, las LPG, que son rejillas emisoras, puede acoplar la luz del núcleo de la fibra a la capa reactiva y favorecer la reacción exotérmica; y las FBG se pueden usar como una sonda para detectar variaciones de temperatura monitorizando sus desplazamientos de longitud de onda central. Preferiblemente, para beneficiarse tanto como sea posible del acoplamiento de luz, las FBG es escriben en el extremo de las LPG; esto puede aumentar el intervalo de sensibilidad del sensor para bajas concentraciones de gases.

10 Todavía en otra realización, la zona de detección sensible a la temperatura comprende un sistema basado en dispersión Brillouin o Raman. En este caso, la capa reactiva puede cubrir preferiblemente sustancialmente toda la superficie externa de la fibra óptica y la detección del gas se realiza mediante un proceso de interrogación basado en la dispersión Brillouin o la dispersión Raman estimulada, por ejemplo, la luz es enviada dentro de una fibra óptica en la que hay defectos y para la que se conoce el efecto de los defectos sobre la señal transmitida o reflejada; se puede detectar un desplazamiento en la señal transmitida o reflejada debido a un cambio de temperatura en una zona que tiene defectos y usarlo para localizar la posición y/o la magnitud del cambio de temperatura. Dichos sistemas requiere equipos de tratamiento de señales más complejos.

15 Preferiblemente, la capa reactiva comprende un material que puede proporcionar una reacción exotérmica, preferiblemente altamente exotérmica y rápida después de ponerse en contacto con el gas que va a ser detectado. Preferiblemente, la capa reactiva se adapta para generar un aumento de temperatura de al menos 10°C, al menos 20°C, al menos 50°C, preferiblemente, al menos 100°C, al menos 200°C, al menos 300°C en menos de 30 segundos, preferiblemente menos de 20 segundos, más preferiblemente menos de 10 segundos, después de ponerse en contacto con el gas que va a ser detectado. Éste es preferiblemente el aumento de temperatura en el núcleo de la fibra óptica.

20 La capa reactiva comprende preferiblemente un material cerámico que comprende un óxido metálico o una mezcla de óxidos metálicos, y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en metales catalíticos (por ejemplo, Pt, Pd, Au, Rh, Ru, Ag, Cu, Ni, Fe ó Cr) y otros óxidos metálicos (por ejemplo, ZnO, MnO₂, Co₃O₄, Fe₂O₃, CuO, WO₃, V₂O₅, Cr₂O₃, CrO₃, Cu₂O, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ o zeolitas). En el caso de la detección de hidrógeno, preferiblemente, el material cerámico comprende óxido de wolframio u óxido de vanadio y el catalizador comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en Pt, Pd, Au, Rh, Ru y Ni. Ventajosamente, el catalizador está presente en una cantidad minoritaria comparada con el material cerámico con el fin de conseguir una buena dispersión del catalizador en el material cerámico.

30 La capa reactiva se puede depositar mediante diversas técnicas que incluyen deposición térmica en vacío, pulverización, recubrimiento por inmersión, tratamiento con sol-gel, deposición química en fase vapor (que puede estar asistida por plasma) y deposición Langmuir Blodgett.

35 Ventajosamente, los sensores según la presente invención pueden comprender adicionalmente un material adaptado para absorber longitudes de onda en la región infrarroja del espectro, por ejemplo, CuO, NiO, negro de carbono. Este material absorbente puede estar presente en la capa reactiva o, de manera alternativa, como una capa delgada directamente colocada debajo de la capa reactiva. Este material puede absorber energía de la luz inyectada en la fibra, con lo que aumenta su propia temperatura. Esto puede permitir mantener la capa reactiva a suficiente temperatura para iniciar la reacción incluso si la temperatura exterior es baja. Esto puede ser muy útil para aplicaciones al aire libre, por ejemplo, el control de tuberías en países fríos. El poder calorífico, realmente la intensidad de la luz en la fibra, se puede controlar según la temperatura de la capa reactiva (que es una señal medida de cualquier modo) para mantenerlo en un intervalo adaptado para la detección.

40 El sensor puede no ser sustancialmente reactivo a otros gases diferentes al gas que se desea detectar. El sensor se puede adaptar para detectar hidrógeno en aire; puede no ser sustancialmente reactivo a otros gases, por ejemplo, gases hidrocarbonados y/o metano y/o nitrógeno puro.

45 Para la detección de H₂ en aire, por ejemplo, en esta invención se encuentra ventajoso usar una capa reactiva que consiste esencialmente en WO₃ y Pt en una relación atómica Pt/W de entre 0,03 y 0,20, preferiblemente entre 0,05 y 0,10. Cuando las moléculas de WO₃ e H₂ se ponen en íntimo contacto, se producen las siguientes reacciones químicas:



55 En el aire, la reacción de oxidación del hidrógeno produce agua y es altamente exotérmica. La reacción entre WO₃ y H₂ es muy lenta y requiere un catalizador. Cuando se usa platino como catalizador, la velocidad de la reacción aumenta considerablemente de manera que el tiempo de respuesta es inferior a unos pocos segundos. Mientras que el platino por sí mismo es un catalizador para la oxidación directa de hidrógeno en aire, la dispersión de platino (u otros metales catalíticos) en un óxido aumenta la velocidad de reacción y, por lo tanto, es más ventajoso.

- 5 Existe un punto de vista simplificado del funcionamiento de un sensor de gases según la invención. Cuando el gas que va a ser detectado está presente en la atmósfera oxidante que rodea el sensor, dicho gas reacciona con la capa reactiva de un modo altamente exotérmico. La capa reactiva aumenta rápidamente su temperatura e irradia este calor a su ambiente próximo. La zona de detección sensible a la temperatura se ve entonces afectada por este aumento de temperatura y cambia ligeramente, dando otra "indicación" (por ejemplo, el desplazamiento de la longitud de onda central de una rejilla de Bragg de fibra óptica). Dichos cambios se pueden detectar mediante un equipo de tratamiento de señales, para proporcionar información sobre los valores de concentración del gas que va a ser detectado y/o la posición de la zona de detección afectada.
- 10 Preferiblemente los sensores de gas según la presente invención están adaptados para detectar un gas que está presente en la atmósfera circundante en una cantidad inferior a 1,5%, o inferior a 1%, preferiblemente inferior a 0,5%, o inferior a 0,1%, más preferiblemente inferior a 0,05%; esto se puede conseguir con un equipo de tratamiento de señales que no es complicado ni costoso.
- Según otro de sus aspectos, la presente invención proporciona una fibra óptica como la definida por la reivindicación 16.
- 15 Ahora, se describirán adicionalmente realizaciones de la presente invención, sólo a modo de ejemplo, con referencia a las figuras 1 a 4 y a un ejemplo.
- La Figura 1 es un diagrama que muestra desplazamientos de la longitud de onda central de una rejilla de Bragg de fibra óptica uniforme de 3,5 cm de longitud en función de la concentración de hidrógeno en aire.
- 20 La Figura 2 es un diagrama que muestra la evolución del espectro de transmisión de una rejilla de periodo largo de 3cm de longitud en función de la concentración de hidrógeno en aire;
- La Figura 3 es un diagrama que muestra desplazamientos de la longitud de onda central (alrededor de 1600 nm) de una rejilla de periodo largo de 3 cm de longitud en función de la concentración de hidrógeno en aire con diferentes niveles de humedad relativa;
- 25 La Figura 4 es un dibujo simplificado que no está a escala que muestra una fibra óptica con una capa reactiva y rejillas de Bragg de fibra óptica.
- Ambas Figuras 1 y 2 se refieren a la detección de H₂ en aire usando una capa reactiva que consiste esencialmente en WO₃ y Pt.
- 30 La Figura 1 muestra los resultados obtenidos con una rejilla de Bragg de fibra óptica uniforme cuya longitud física es de 3,5 cm; esta figura muestra en el eje X la concentración de H₂ en % y en el eje Y los desplazamientos de la longitud de onda central en nm. Se ensayaron varias rejillas con diferentes longitudes físicas; éstas muestran la misma sensibilidad en respuesta a la concentración de hidrógeno. La respuesta resultante es lineal y sin histéresis. En esta invención se ha descubierto que la reacción química se produce en la capa sensible si se alcanza cierto umbral de concentración. Dicho umbral se puede disminuir usando rejillas de Bragg de fibra óptica fuertes (las rejillas más fuertes conducen a un acoplamiento más fuerte hacia el modo del núcleo y también a acoplamientos hacia los modos del recubrimiento dirigidos hacia atrás) o una fuente de láser suficientemente potente.
- 35 La Figura 2 muestra la evolución del espectro de transmisión de una rejilla de Bragg de periodo largo de 3 cm de longitud cuando la fibra se pone en contacto con hidrógeno a diversas concentraciones (en %) en aire (para este ejemplo la humedad es RH 50% a 26°C). El eje X representa la longitud de onda en nm y el eje Y representa la potencia transmitida a través de la fibra en dBm (el nivel de referencia es 1 mW). Se puede ver un claro desplazamiento del espectro de transmisión a medida que aumenta la concentración de hidrógeno.
- 40 La Figura 3 muestra los resultados obtenidos con una rejilla de periodo largo cuya longitud física es de 3 cm; el eje X representa la concentración de H₂ en %, en el eje Y, los desplazamientos de la longitud de onda central en nm y las diferentes curvas representan diferentes niveles de humedad relativa. La Figura 3 muestra la ventaja del acoplamiento externo de energía hacia el recubrimiento y la capa reactiva. Realmente, a medida que acoplan la luz hacia el recubrimiento, las rejillas de periodo largo recubiertas con la capa reactiva permiten la disminución del umbral de reacción mediante un efecto fotocatalítico. Éstas también proporcionan una sensibilidad más alta en comparación con las rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes debido a su mayor sensibilidad al cambio de temperatura (alrededor de 100 pm/°C para LPG en lugar de 10 pm/°C para FBG). Para la detección de hidrógeno, la presencia de WO₃, que tiene un índice de refracción mayor que el del SiO₂, permite un mejor acoplamiento óptico con la capa externa y permite que más energía pueda estar disponible para iniciar la reacción. El umbral de detección en el presente ejemplo era aproximadamente 0,6%. La Figura 2 muestra también los resultados a diferentes niveles de humedad, lo que demuestra que la humedad no afecta a las propiedades de detección del sensor.
- 50

El desplazamiento de la frecuencia provocado por la exposición al gas que va a ser detectado puede ser mayor que 1,5 nm por % de concentración del gas que va a ser detectado; puede ser mayor que 25 nm, 50 nm, 70 nm u 80 nm por % de concentración del gas que va a ser detectado.

5 El aumento de temperatura provocado por la exposición al gas que va a ser detectado puede ser mayor que 80°C, 100°C, 150°C ó 180°C por % de concentración del gas que va a ser detectado; éste es preferiblemente el aumento de temperatura en el núcleo de la fibra óptica.

El aumento de temperatura y/o el desplazamiento de la frecuencia referidos anteriormente se pueden calcular como el valor medio para una concentración del gas que va a ser detectado de entre 1% y 2%.

10 Preferiblemente, los sensores según la presente invención se adaptan para funcionar a una humedad relativa que puede variar. Por ejemplo, los sensores pueden ser adaptados para funcionar a una humedad relativa entre 0 y 80% o entre 0 y 100%. A una concentración de 2% del gas que va a ser detectado, la variación del desplazamiento de la frecuencia provocada por una variación de la humedad entre 50% de humedad y 100% de humedad puede ser inferior a 20%, inferior a 15% y preferiblemente inferior a 10%.

15 La Figura 4 muestra una fibra óptica de modo sencillo (1) de 125 µm de diámetro (d) con una capa reactiva (2) de 1 µm de espesor (t) asociada a una rejilla de Bragg de fibra óptica (3) y una rejilla de Bragg de fibra óptica de referencia adicional (4) inscrita en el núcleo (5) de aproximadamente 8 µm de diámetro (dc)

Ejemplo

20 Se preparó polvo de óxido de wolframio de tamaño del orden de nanómetros usando el método de sol-gel. Para empezar, se preparó un sol-gel acuoso de ácido wolfrámico (H_2WO_4) a partir de Na_2WO_4 con resina de intercambio catiónico protonada. El óxido de wolframio de nano-partículas en su forma de hidrato $WO_3 \cdot H_2O$ se obtiene finalmente lavando repetidamente con agua destilada y centrifugando el gel. Se añadieron cantidades adecuadas de solución de hexacloroplatino (H_2PtCl_6) (relación atómica Pt/W de aproximadamente 0,07) para sintetizar WO_3 con el fin de
25 obtener la capa reactiva usada para la detección de hidrógeno. Después de recocer a 500°C durante 2 horas, se obtiene un polvo que consiste esencialmente en laminillas de óxido de wolframio de tamaño de nanómetros. El platino está dispersado sobre la superficie de estas laminillas.

30 Se inscriben rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes de 3,5 cm de longitud en una fibra de modo sencillo estándar cargada con hidrógeno mediante un láser de iones Argón de doble frecuencia que emite a 244 nm a través de una máscara de fase uniforme de periodo 1060 nm. Se usó un único barrido del láser de UV a lo largo de la máscara de fases a una velocidad constante de 50 µm/s para inscribir las FBG. Para ese propósito se usó una mesa de desplazamiento automatizada controlada por un ordenador y cuya resolución en el desplazamiento es igual a 0,01 µm. Se colocó una lente cilíndrica delante de la máscara de fase con el fin de aumentar la densidad de potencia del haz UV incidente sobre la fibra. La potencia óptica media del láser de UV se mantuvo constante e igual a 40 mW.
35 Después de realizar la inscripción, las rejillas se recocieron a 100°C durante 24 horas en aire para estabilizar sus propiedades. Las FBG uniformes tenían una reflectividad superior a 90%. Los espectros transmitido y/o reflejado de las FBG fabricadas se controlaron mediante una fuente ASE EXFO FLS2300B y un analizador óptico de espectros ANDO AQ6317C.

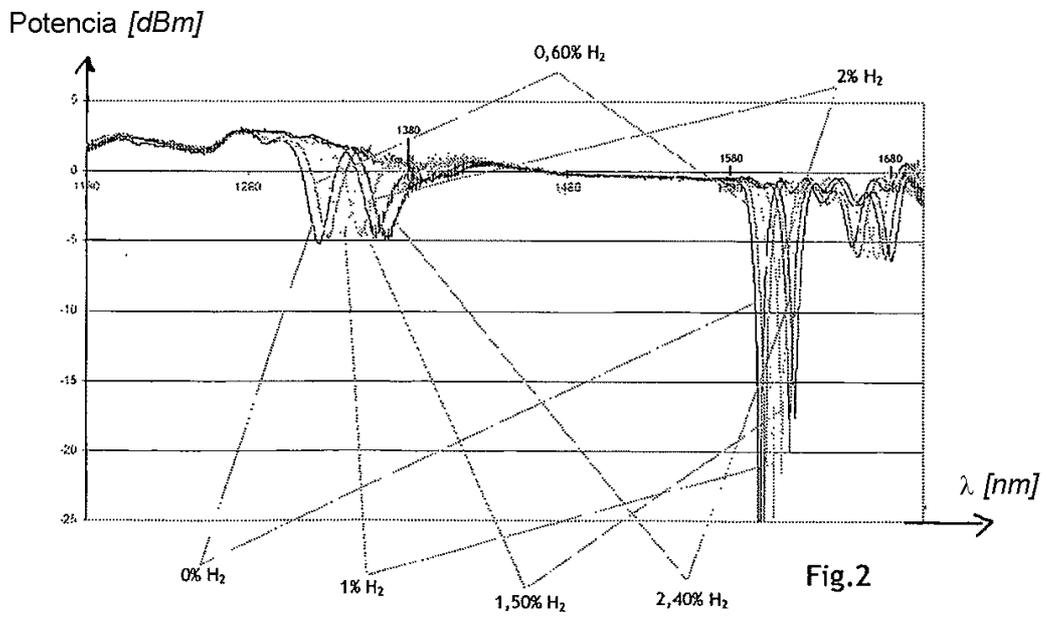
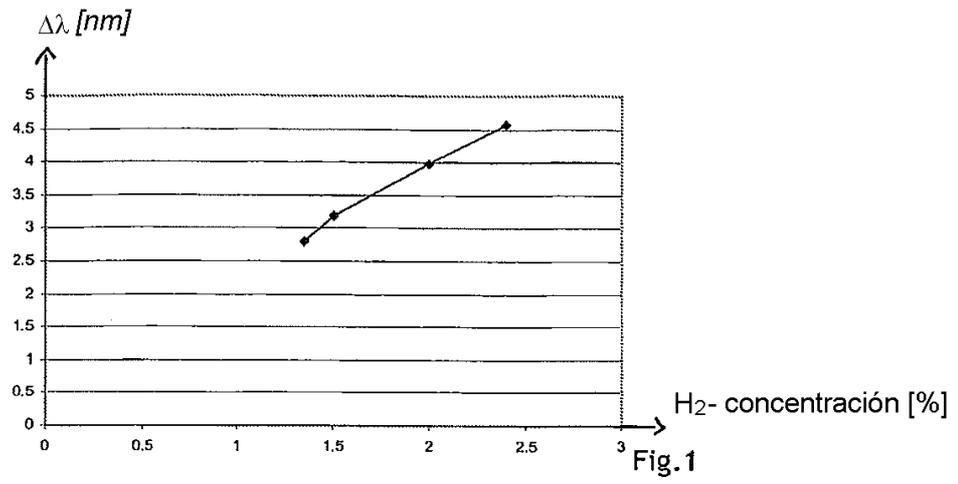
40 Antes de depositar la capa reactiva, la fibra óptica se lavó. La capa reactiva luego se depositó usando una técnica de recubrimiento por inmersión, sobre la fibra óptica desnuda en el lugar en la que estaba escrita la FBG. El polvo de óxido de wolframio dopado con platino se mezcló con un disolvente de manera que la fibra óptica se pudiera sumergir en la solución. Luego, se evaporó el disolvente a temperatura ambiente y la capa reactiva se fijó sobre la fibra óptica. El espesor de la capa depositada se midió para que fuese del orden de varios micrómetros.

45 Para una concentración de 2% de H_2 en aire seco, el desplazamiento de la longitud de onda medido es igual a 4 nm. Éste es equivalente a un aumento de temperatura alrededor de la FBG de aproximadamente 400°C, ya que la sensibilidad a la temperatura de la FGB es del orden de 10 pm/°C. A temperatura ambiente, el tiempo de respuesta es de aproximadamente 2s.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un sensor de gases de múltiples usos adaptado para su utilización en una atmósfera oxidante, que comprende: una fibra óptica (1) que tiene una zona de detección sensible a la temperatura (3) y una capa reactiva asociada (2) dispuesta sobre una superficie externa de la fibra óptica (1) en al menos una posición a lo largo de la longitud de la fibra, caracterizado porque la capa reactiva (2) está adaptada para generar un cambio de temperatura cuando se pone en contacto con un gas que va a ser detectado y comprende un material cerámico que comprende óxido de wolframio u óxido de vanadio, y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en metales y óxidos metálicos catalíticos y, porque la zona de detección sensible a la temperatura (3) comprende una zona o zonas de detección seleccionada de rejillas de Bragg de fibra óptica (FBG), rejillas de Bragg de periodo largo (LPG) o de rejillas de Bragg inclinadas. (TBG).
- 10 2.- Un sensor de gases según la reivindicación 1, en el que la capa reactiva (2) está adaptada para generar calor cuando se pone en contacto con el gas que va a ser detectado.
- 15 3.- Un sensor de gases según la reivindicación 1 ó 2, en el que la capa reactiva (2) está adaptada para generar un aumento de temperatura de al menos 100°C en menos de 30 segundos después de haber sido puesta en contacto con el gas que va a ser detectado.
- 20 4.- Un sensor de gases según cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en Pt, Pd, Au, Rh, Ru, Ag, Cu, Ni, Fe, Cr, ZnO, MnO₂, Co₃O₄, Fe₂O₃, WO₃, V₂O₅, Cr₂O₃, CrO₃, CuO, Cu₂O, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ y zeolitas.
- 25 5.- Un sensor de gases según cualquier reivindicación precedente, en el que la capa reactiva (2) consiste esencialmente en WO₃ y Pt en una relación atómica de Pt/W de entre 0,03 y 0,20.
- 6.- Un sensor de gases según cualquier reivindicación precedente, en el que la capa reactiva (2) comprende adicionalmente un material adaptado para absorber longitudes de onda en la región infrarroja del espectro.
- 7.- Un sensor de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se coloca una capa adicional directamente bajo la capa reactiva (2), comprendiendo dicha capa adicional un material adaptado para absorber longitudes de onda en la región infrarroja del espectro.
- 30 8.- Un sensor de gases según cualquier reivindicación precedente, en el que la zona de detección sensible a la temperatura comprende una pluralidad de rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes (FBG) separadas dispuestas a lo largo de la fibra óptica.
- 9.- Un sensor de gases según la reivindicación 8, en el que la capa reactiva (2) es discontinua y recubre cada rejilla de Bragg de fibra óptica separada.
- 35 10.- Un sensor de gases según la reivindicación 8 ó 9, en el que al menos una rejilla de Bragg de fibra óptica de referencia está dispuesta a lo largo de la fibra óptica, estando dicha rejilla de Bragg de fibra óptica de referencia colocada adyacente a una rejilla de Bragg, y en el que la rejilla de Bragg de fibra óptica de referencia no está recubierta por la capa reactiva.
- 40 11.- Un sensor de gases según cualquier reivindicación precedente, en el que la zona de detección sensible a la temperatura está dispuesta para acoplar exteriormente luz del núcleo de la fibra al recubrimiento de la fibra.
- 12.- Un sensor de gases según la reivindicación 11, en el que la zona de detección sensible a la temperatura comprende rejillas de periodo largo (LPG) o rejillas de periodo corto inclinadas (TBG) o una combinación de rejillas de periodo largo (LPG) y rejillas de Bragg de fibra óptica uniformes (FBG)
- 45 13.- Un sensor de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 ó 11 a 12, en el que la capa reactiva (2) está presente sobre sustancialmente toda la superficie externa de la fibra óptica.
- 14.- Un sensor de gases según cualquier reivindicación precedente, que comprende además un equipo de tratamiento de señales adaptado para detectar cambios en la zona de detección sensible a la temperatura y para proporcionar una indicación de la situación y/o los valores de concentración del un gas que va a ser detectado.
- 15.- Un sensor de gases según cualquier reivindicación precedente, adaptado para detectar un gas que está presente en la atmósfera circundante en una cantidad inferior a 1,5%.
- 16.- Un sensor de gases según cualquier reivindicación precedente, en el que el sensor de gases es un sensor de gas hidrógeno configurado para detectar hidrógeno en aire.

- 5 17.- Un fibra óptica (1) que tiene una zona de detección sensible a la temperatura y una capa reactiva asociada (2) colocada sobre una superficie externa de la fibra óptica (1) en al menos una posición a lo largo de la longitud de la fibra, caracterizada porque la capa reactiva está adaptada para generar un cambio de temperatura mediante una reacción reversible cuando se pone en contacto con un gas que va a ser detectado en la atmósfera circundante, y comprende un material cerámico que comprende óxido de wolframio u óxido de vanadio, y un catalizador seleccionado del grupo que consiste en metales y óxidos metálicos catalíticos, y porque la zona de detección sensible a la temperatura (3) comprende una zona o zonas de detección seleccionadas de rejillas de Bragg de fibra óptica (FBG), rejillas de Bragg de periodo largo (LPG) y rejillas de Bragg inclinadas (TBG).



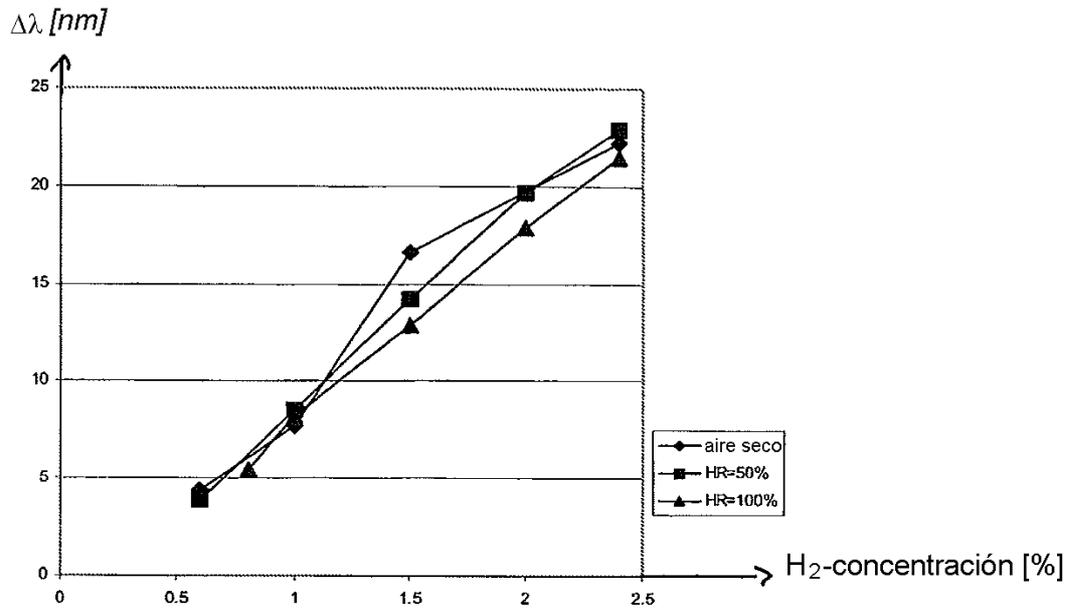


Fig.3

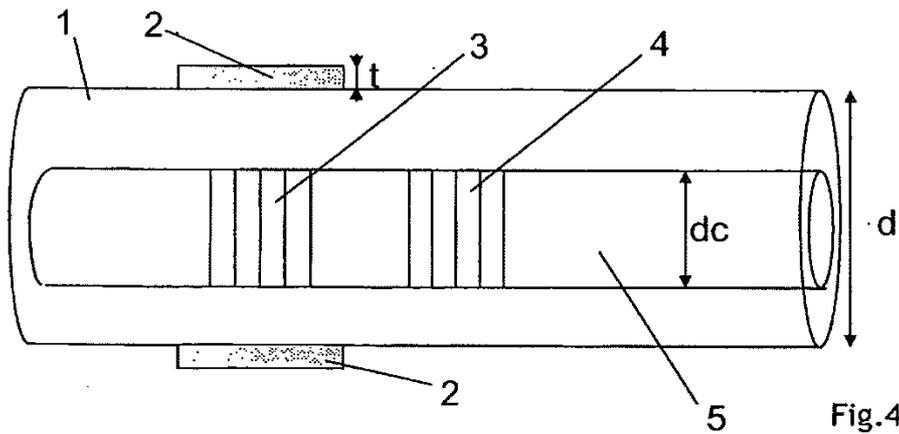


Fig.4