

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 446**

21 Número de solicitud: 201531421

51 Int. Cl.:

G01N 27/12 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

02.10.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

09.08.2017

Fecha de concesión:

22.05.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.05.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070693

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
(100.0%)**

Jordi Girona, 31

08034 Barcelona (Barcelona) ES

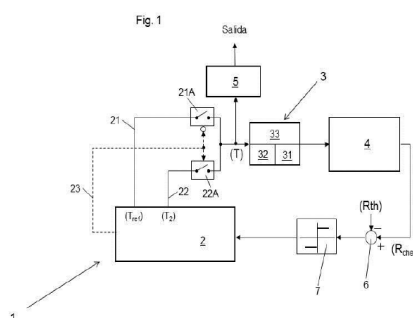
72 Inventor/es:

**DOMINGUEZ PUMAR, Manuel y
KOWALSKI, Lukasz**

54 Título: **Método de control para sensores químicos de gases y sistema de detección de gases**

57 Resumen:

Método de control para sensores químicos de gases del tipo que presentan una capa sensible, que comprende las etapas de: a) medir la resistividad de la capa sensible en un instante, con la capa sensible estando a una temperatura; b) en función del valor de resistividad medido establecer un perfil de temperatura para aplicar a la capa sensible; c) obtener el promedio de los valores de temperatura a lo largo de los perfiles de temperatura aplicados a la capa sensible durante un intervalo de tiempo, y comparar dicho promedio de temperatura con unos valores almacenados para determinar cambios en la concentración de gas; también es objeto un sistema de detección de gases que comprende un sensor químico de gas vinculado a unos medios de control vinculados a unos medios calefactores asociados con la capa sensible, definiendo un lazo de control de topología sigma-delta.



Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 629 446 B1

DESCRIPCIÓN

Método de control para sensores químicos de gases y sistema de detección de gases

5 OBJETO DE LA INVENCION

La presente solicitud tiene por objeto el registro de un método de control para sensores químicos de gases y un sistema de detección de gases que incorpora una serie de ventajas frente al estado de la técnica.

10

Más concretamente, la invención propone el desarrollo de un método y de un sistema encuadrados dentro del sector técnico de sensores químicos resistivos de gases, permitiendo acelerar la respuesta de sensores químicos de gases resistivos frente a los sistemas y métodos del estado de la técnica.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los sensores químicos de gases basados en óxidos metálicos están conformados por una
20 capa sensible de la cual se mide su resistividad. Para la realización de medidas se necesita fijar la temperatura de dicha capa en un rango determinado que suele depender de las características concretas de la capa (normalmente en el rango 150°C-500°C). Para ello normalmente el sensor incluye un elemento calefactor situado cerca de la capa sensible que es utilizado para fijar la temperatura de la misma durante la operación con el sensor.

25

El modo de utilización habitual de estos sensores consiste en fijar una determinada temperatura en el sensor (con la resistividad calefactora) y monitorizar de manera continua el valor de la resistividad química. La dinámica del sistema sensor viene entonces determinada, entre otros aspectos, por la cinética propia de las reacciones químicas que se
30 dan en la capa sensible en función de los gases presentes. Esta cinética es extremadamente lenta (10-20 minutos), [1]. Las concentraciones de especies absorbidas dentro de la capa en función de los gases con los que el sensor entra en contacto generan variaciones en el valor de la resistividad química. Estas son las variaciones que se pretenden medir.

35

Es importante destacar que la medida se hace a temperatura constante dado que la resistividad de la capa sensible varía también en función de la su propia temperatura. La capa sensible está conformada por óxidos metálicos y por tanto son semiconductores. Esto hace que la dependencia con la temperatura de la resistividad química sea muy elevada, y además tenga una cinética muy rápida.

La resistividad química depende de:

A) La temperatura instantánea. La dependencia es muy elevada y presenta una dinámica muy rápida (cambios de temperatura generan cambios en la resistividad en tiempos menores a 1ms). No aporta ningún tipo de información en relación a los gases que se pretende medir, pudiendo ser una señal interferente.

B) Las concentraciones de especies absorbidas dentro de las capas en función de los gases a los que éstas han sido expuestas. Esta dependencia tiene una cinética muy lenta. Sin embargo, es la que aporta información sobre cambios en las concentraciones de gases con los que está en contacto el sensor.

Dado que normalmente se utiliza el sensor a temperatura constante, la primera dependencia no representa un problema, dominando completamente el segundo mecanismo, que es el deseado. El problema, sin embargo, es que los tiempos de respuesta si el sensor es utilizado de esta manera son relativamente muy elevados, y en especial el tiempo de recuperación suele ser extremadamente largo.

Por otro lado, existen otros métodos más avanzados para la medida de gases aprovechando la respuesta transitoria de los mismos. La respuesta de transductores químicos a estímulos externos se produce tanto en régimen permanente como en forma de respuesta transitoria [2-5]. Para inferir la evolución temporal de las concentraciones de gases a medir se suele seguir un protocolo de medida en el que los sensores son expuestos a un aire de referencia y a la muestra de gas de la que se desea obtener información. A partir del estudio de los transitorios de las señales se obtiene un modelo de calibración que permite mejorar el tiempo de respuesta de los sensores [6-7]. Uno de los inconvenientes de esta aproximación es la complejidad en el tratamiento de muestras, así como la necesidad de cierto control sobre la exposición a los gases.

Se ha trabajado de manera extensiva en la obtención de modelos dinámicos de sensores [8-11], viéndose la necesidad de trabajar con modelos no lineales en general. Estas no linealidades son un problema a la hora de generar algoritmos de predicción de la evolución temporal de las concentraciones de gases. En este sentido algunos trabajos se han orientado a mejorar el tiempo de respuesta de los transductores químico-resistivos basándose en un post-procesado de los datos crudos proporcionados por los transductores. Dentro de esta línea cabe destacar trabajos que emplean redes neuronales [12-13] o "support vector machines" [14]. Otra aproximación ha consistido en tratar el sistema como sistema lineal variante en el tiempo, consistente en conmutar entre modelos lineales, dependiendo de si se estima que el sensor se encuentra en la fase de subida o de recuperación [15], utilizando filtrado de Kalman para obtener una estimación de la concentración a medir.

En cualquier caso, todas estas aproximaciones suponen una carga computacional muy elevada, son sensibles al ruido y no han permitido obtener una mejora substancial del tiempo de respuesta del sistema.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se ha desarrollado con el fin de proporcionar un método de control para sensores químicos de gases y un sistema de detección de gases que resuelvan los inconvenientes anteriormente mencionados, aportando, además, otras ventajas adicionales que serán evidentes a partir de la descripción que se acompaña a continuación.

Los gases a detectar con la presente invención podrán ser cualquiera que sea compatible con una capa sensible del sensor químico.

Es por tanto un objeto de la presente solicitud un método de control para sensores químicos de gases, los sensores químicos siendo del tipo que presentan por lo menos una capa sensible con nanoestructuras de óxidos metálicos, caracterizado por el hecho de repetir de manera periódica las etapas de:

- a) medir la resistividad de la capa sensible en un instante de un intervalo de tiempo, la capa sensible estando a una temperatura de referencia predeterminada;
- b) en función del valor de resistividad medido en la etapa a), establecer un perfil de temperatura para aplicar a la capa sensible durante un intervalo de tiempo posterior al de la

etapa a); cuyo perfil de temperatura se escoge entre al menos un par de perfiles de temperatura prefijados (BIT0, BIT1), cuyos promedios de temperatura son distintos entre sí;

- 5 c) obtener el promedio de los valores de temperatura a lo largo de los perfiles de temperatura aplicados a la capa sensible durante por lo menos el período anterior y el período actual, y comparar dicho promedio con unos valores almacenados para determinar cambios en la concentración de algún gas a detectar.

- 10 Gracias a estas características se consigue un método de control para sensores químicos de gases que disminuye su tiempo de respuesta a variaciones en las concentraciones de gases, en comparación con los métodos del estado de la técnica.

- 15 El promedio de temperatura aplicado a la capa sensible está modulado para mantener constante el potencial superficial de las nanoestructuras de la capa sensible. Con las etapas mencionadas anteriormente se monitoriza periódicamente la resistividad de la capa sensible. Los cambios inducidos por la presencia de los gases objetivo en la capa sensible han de ser compensados por unos cambios correspondientes en el promedio de temperatura aplicado a dicha capa sensible. El potencial superficial de la capa nanoestructurada determina, junto con el valor de la temperatura en un instante dado, el valor de la resistencia de la capa
20 nanoestructurada.

La señal de realimentación generada por el método, correspondiente al perfil de temperaturas aplicado a la capa sensible, constituye la salida del sistema.

- 25 En la presente invención debe entenderse que los perfiles de temperatura pueden adoptar cualquier forma disponible al experto en la materia, en los que se establecen un promedio de temperaturas aplicadas sobre la capa sensible a lo largo de un intervalo de tiempo predeterminado.

- 30 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención el perfil de temperatura establecido en la etapa b) se escoge entre al menos un par de perfiles de temperatura prefijados, cuyos promedios de temperatura son distintos entre sí.

- 35 En el caso de aplicar el presente método en un ambiente de atmósfera oxidante, si el valor de resistividad medido en la etapa a) es inferior a un valor umbral de resistividad, se aplica a

la capa sensible un perfil de temperatura cuyo promedio de temperatura es superior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura disponible. Y en el caso de haber disponibles más de un par de perfiles de temperatura prefijados, se escoge uno de mayor promedio de temperatura que el perfil aplicado en un intervalo de tiempo anterior, o en el caso que éste último sea el de máximo promedio de temperatura disponible, se aplica el mismo.

De forma contraria, cuando en una atmósfera oxidante el valor de resistividad medido en la etapa a) es superior a un valor umbral de resistividad, se aplica a la capa sensible un perfil de temperatura cuyo promedio de temperatura es inferior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura disponible. Y en caso de haber disponibles más de un par de perfiles de temperatura prefijados, se escoge uno de menor promedio de temperatura que el perfil aplicado en un intervalo de tiempo anterior, o en el caso que éste último sea el de mínimo promedio de temperatura disponible, se aplica el mismo.

En el caso de una atmósfera reductora, si el valor de resistividad medido en la etapa a) es superior a un valor umbral de resistividad, se aplica a la capa sensible un perfil de temperatura cuyo promedio de temperatura es superior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura disponible. Y en el caso de haber disponibles más de un par de perfiles de temperatura prefijados, se escoge uno de mayor promedio de temperatura que el perfil aplicado en un intervalo de tiempo anterior, o en el caso que éste último sea el de máximo promedio de temperatura disponible, se aplica el mismo.

De forma contraria, cuando en una atmósfera reductora el valor de resistividad medido en la etapa a) es inferior a un valor umbral de resistividad, se aplica a la capa sensible un perfil de temperatura cuyo promedio de temperatura es inferior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura disponible. Y en caso de haber disponibles más de un par de perfiles de temperatura prefijados, se escoge uno de menor promedio de temperatura que el perfil aplicado en un intervalo de tiempo anterior, o en el caso que éste último sea el de mínimo promedio de temperatura disponible, se aplica el mismo.

De acuerdo con otro aspecto preferido de la invención, el perfil de temperatura se aplica a modo de conmutaciones de temperatura, describiendo respectivas funciones que podrán adoptar cualquier perfil aplicable.

Para que la capa sensible alcance su temperatura de referencia previamente a la etapa a) se puede proceder a calentar la capa sensible hasta una temperatura de referencia predeterminada.

5 Es un objeto adicional de la presente solicitud un sistema de detección de gases que comprende un sensor químico de gas vinculado a unos medios de control vinculados a unos medios calefactores asociados a su vez con una capa sensible del sensor químico de gas; en el que los medios de control están vinculados a la capa sensible y están configurados de forma tal que miden la resistividad de la capa sensible, definiendo un lazo de control de
10 topología sigma-delta.

En esta memoria se entiende por topología sigma-delta como circuito de control que de manera periódica observa la variable a controlar. En función de si el valor de la variable a controlar está por encima o por debajo del valor deseado, aplica una señal de un valor promedio u otro, con el objeto de mantener dicha variable muy cerca del valor deseado
15

Gracias a estas características se consigue un sistema de detección que reduce significativamente el tiempo de respuesta frente a los sistemas del estado de la técnica. Este sistema permite llevar a cabo el método descrito anteriormente.

20 De forma preferida los medios calefactores pueden comprender una resistividad de platino y la capa sensible puede comprender unas nanoagujas de óxidos metálicos. Además la capa sensible puede hacerse crecer mediante deposición química en fase vapor asistida por aerosol, y estar montada en una microplataforma.

25 Otras características y ventajas del método de control para sensores químicos de gases y sistema de detección de gases objetos de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción de una realización preferida, pero no exclusiva, que se ilustra a modo de ejemplo no limitativo en los dibujos que se acompañan, en los cuales:

30

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1.- Es una vista esquemática de un sistema de detección de gases objeto de la presente invención incluyendo representaciones funcionales;
35

Figura 2.- Muestra dos gráficas con dos perfiles de temperatura ejemplares para aplicar a una capa sensible de un sistema según la presente invención;

Figura 3.- Muestra un gráfica con las curvas de temperatura aplicada a lo largo del tiempo;

Figura 4.- Muestra una gráfica con la evolución temporal de la resistividad química para la prueba de la figura 3;

Figura 5.- Muestra una gráfica con dos curvas que relacionan la resistividad química en función de la temperatura, cada curva asociada a perfiles de temperatura asociados a dos valores promedios de temperatura diferentes aplicados cada uno durante dos horas;

Figura 6a.- Muestra una gráfica con la curva de la resistividad química en función del tiempo, en una prueba en la que la resistividad química objetivo se va modificando;

Figura 6b.- Muestra una gráfica con el promedio de perfil de temperatura aplicado en la figura 6a;;

Figura 7.- Muestra una gráfica de la resistividad química a lo largo del tiempo, a temperatura de referencia constante, para entornos en que se pasa de aire a N_2O ;

Figura 8.- Muestra una gráfica con el promedio de temperatura aplicado a la capa sensible en un entorno que pasa de aire a N_2O ; y

Figura 9.- Muestra una ampliación de la transición de aire a N_2O de la gráfica de la figura 8.

DESCRIPCIÓN DE UNA REALIZACIÓN PREFERENTE

A la vista de las mencionadas figuras y, de acuerdo con la numeración adoptada, se puede observar en ellas un ejemplo de realización preferente de la invención, la cual comprende las partes y elementos que se indican y describen en detalle a continuación.

En las figuras adjuntas no se han representado los gases a detectar.

En la figura 1 puede verse esquemáticamente un sistema de detección de gases 1 que comprende un sensor químico 3 de gas vinculado a unos medios de control 2 vinculados a unos medios calefactores 32 asociados a su vez con una capa sensible 31 del sensor químico 3 de gas.

Los medios de control 2 podrán ser cualesquiera disponibles en el mercado y que permita por ejemplo procesar la información recibida y ejecutar una serie de algoritmos lógicos para llevar a cabo operaciones tales como el accionamiento de unos interruptores 21A, 22A,

durante la aplicación de los perfiles de temperatura a la capa sensible 31. Para facilitar el accionamiento de los interruptores 21A, 22A, está previsto un canal de comunicación 23 representado en línea discontinua. Los interruptores 21A, 22A podrán adoptar cualquier formato adecuado para tal fin, pudiendo estar incluidos en los propios medios de control 2.

5

En la presente realización la capa sensible 31 está vinculada con los medios de control 2 a través de sendos canales de comunicación 21 y 22 por donde se aplican por lo menos dos tipos de perfiles de temperatura, con promedios diferentes y obtenidos al conmutar al menos entre dos temperaturas T_{ref} y T_2 . Dichos perfiles de temperatura se podrán aplicar sobre la

10 capa sensible 31 gracias a la presencia de los medios calefactores 32, que preferentemente comprenden una resistividad de platino. Será evidente para el experto en la materia substituir la resistividad de platino por un elemento calefactor equivalente.

Los medios de control 2 están vinculados a los medios calefactores 32, además se puede

15 apreciar que los medios de control 2 están vinculados a la capa sensible 31 y están configurados de forma tal que miden la resistividad R_{chem} de la capa sensible 31. Para ello se podrán emplear elementos de medición conocidos en el estado de la técnica por lo que no se entrará en su descripción. Los medios de control 2 están vinculados a la capa sensible 31 y al resto de elementos detallados en la presente descripción, definiendo un lazo de

20 control de topología sigma-delta.

Cabe mencionar que la capa sensible 31 comprende nanoagujas de óxidos metálicos, preferente pero no exclusivamente están hechas de óxido de wolframio funcionalizadas con oro. Esta capa sensible 31 puede hacerse crecer mediante deposición química en fase

25 vapor asistida por aerosol, y estar montada en una microplataforma 33.

Es por tanto un objeto de la presente solicitud un método de control para sensores químicos

30 de gases, los sensores químicos siendo del tipo que presentan por lo menos una capa sensible con nanoestructuras de óxidos metálicos, caracterizado por el hecho de repetir de manera periódica las etapas de:

En cuanto al método de control a seguir para sensores químicos 3 de gases, se podrá aplicar al sistema descrito anteriormente caracterizado por el hecho de repetir de manera periódica las etapas de:

:

- 5 a) medir la resistividad R_{chem} de la capa sensible 31 en un instante de un intervalo de tiempo, la capa sensible 31 estando a una temperatura de referencia T_{ref} predeterminada; esta medición viene indicada en el recuadro informativo 4.
- b) en función del valor de resistividad R_{chem} medido en la etapa a), establecer un perfil de temperatura para aplicar a la capa sensible 31 durante un intervalo de tiempo posterior al de
- 10 la etapa a); cuyo perfil de temperatura se escoge entre al menos un par de perfiles de temperatura prefijados (BIT0, BIT1), cuyos promedios de temperatura son distintos entre sí;
- c) obtener el promedio de los valores de temperatura a lo largo de los perfiles de temperatura aplicados a la capa sensible 31 durante por lo el período anterior y el período actual, y comparar dicho promedio de temperatura con unos valores almacenados para
- 15 determinar cambios en la concentración de algún gas a detectar. Es evidente que estos valores almacenados, por ejemplo en los medios de control 2, podrán ser tantos como sean necesarios, sin ningún tipo de limitación para el experto en la materia. La señal necesaria pasará por el filtro paso bajo 5 como salida, y de allí volvería a los medios de control 2 o a otro destino donde se compararía con una base de datos de promedios de perfiles de
- 20 temperatura relacionados con determinados gases.

Preferentemente el perfil de temperatura establecido en la etapa b) se escoge entre al menos un par de perfiles de temperatura BIT0, BIT1 prefijados cuyos promedios de temperatura son distintos entre sí. Estos perfiles de temperatura BIT0, BIT1 representados

25 en la figura 2 son simples ejemplos, ya que el experto podría aplicar curvas de temperatura o líneas pendientes por citar algunas posibilidades; los perfiles de temperatura podrán responder a distintas funciones matemáticas aplicadas desde los medios de control 2.

A modo de ejemplo, cuando el sensor químico 3 está ubicado en una atmósfera oxidante, si

30 el valor de resistividad R_{chem} medido en la etapa a) es inferior a un valor umbral de resistividad R_{th} , se aplica a la capa sensible 31 un perfil de temperatura BIT1 cuyo promedio de temperatura es superior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura BIT0 disponible.

Continuando con el caso de una atmósfera oxidante, si el valor de resistividad medido Rchem en la etapa a) es superior a un valor umbral de resistividad Rth, se aplica a la capa sensible 31 un perfil de temperatura BIT0 cuyo promedio de temperatura es inferior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura BIT1 disponible.

5

En el caso de una atmósfera reductora, si el valor de resistividad Rchem medido en la etapa a) es superior a un valor umbral de resistividad Rth, se aplica a la capa sensible 31 un perfil de temperatura BIT1 cuyo promedio de temperatura es superior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura BIT0 disponible.

10

En el otro caso de una atmósfera reductora, si el valor de resistividad Rchem medido en la etapa a) es inferior a un valor umbral de resistividad Rth, se aplica a la capa sensible 31 un perfil de temperatura BIT0 cuyo promedio de temperatura es inferior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura BIT1 disponible.

15

Puede verse que las leyes de control que funcionan para la atmósfera o entorno oxidante son opuestas a las que funcionan para una atmósfera o entorno reductor.

En la figura 1 aparece un recuadro informativo 7 para representar las dos opciones que puede adoptar el comparador 6, en función del valor de resistividad Rchem medida. A partir de esa lectura se podrá optar por un perfil BIT1 o BIT0. El comparador 6 podrá formar parte de los medios de control 2.

Como ya se ha mencionado anteriormente, en los ejemplos presentados, se partía de la base que los medios de control 2 solo podían ordenar dos perfiles de temperatura BIT0, BIT1, sin embargo es evidente que pueden haber tantos perfiles de temperatura como sean necesarios. Por ello, en caso de haber disponibles más de un par de perfiles de temperatura prefijados, cuando se tenga que aplicar el perfil de temperatura de promedio superior, se escoge uno de mayor promedio de temperatura que el perfil aplicado en un intervalo de tiempo anterior, o en el caso que éste último sea el de máximo promedio de temperatura disponible, se aplica el mismo.

Por su parte en caso de haber disponibles más de un par de perfiles de temperatura prefijados, cuando se tenga que aplicar el perfil de temperatura de promedio inferior, se escoge uno de menor promedio de temperatura que el perfil aplicado en un intervalo de

tiempo anterior, o en el caso que éste último sea el de mínimo promedio de temperatura disponible, se aplica el mismo.

El método no excluye que cuando sea necesario, se aplique un perfil de temperatura idéntico en forma y promedio que el perfil de temperatura aplicado en un intervalo de tiempo anterior.

Respecto a los perfiles de temperatura BIT0 y BIT1 reflejados en la figura 2, representa la función que sigue la aplicación de calor por parte del medios calefactores 32. El intervalo de tiempo (T_s) está representado como una distancia sobre el eje horizontal y los puntos sobre el eje vertical representan la variación de la temperatura por efecto del calor aplicado sobre la capa sensible 31. Se puede ver que independientemente del perfil de temperatura BIT0, BIT1 aplicado, se acaba midiendo la resistividad R_{chem} de la capa sensible 31, a una misma temperatura de referencia T_{ref} . Como es lógico dicha temperatura de referencia T_{ref} se podrá modificar dependiendo de las necesidades.

Para aplicar el perfil de temperatura se puede hacer a modo de conmutaciones de temperatura. Los medios de control 2 pueden ordenar a través del canal de comunicación 23 cuál de los interruptores 21A o 22A se cierra y así deja pasar por ejemplo la corriente eléctrica necesaria para alimentar los medios calefactores 32, de esa forma se pueden conseguir pulsos de temperatura T_{ref} o T_2 dependiendo de las necesidades.

De forma adicional, el método de control puede incluir el hecho de que previamente a la etapa a) se procede a calentar la capa sensible 31 hasta una temperatura de referencia T_{ref} predeterminada.

En cuanto a la vinculación de los distintos elementos, será evidente que en aquellos casos en los que sea posible, por ejemplo para la transmisión de información, dicha vinculación podrá ser inalámbrica.

Para comprobar y demostrar el correcto funcionamiento de la presente invención se llevaron a cabo tres pruebas. En dichas tres pruebas se emplearon un sensor químico 3 de gas MEMS dotado de la capa sensible 31 con nanopartículas de óxido de wolframio funcionalizadas con oro y los medios calefactores 32 en forma de resistividad de platino y un par de electrodos de oro.

- 1ª prueba: caracterización de lazo abierto: escalas de tiempo rápidas y lentas

El objetivo de esta sección es analizar experimentalmente cómo un cambio en la temperatura media de la capa sensible 31 genera un cambio en su resistividad. Se han llevado a cabo varios experimentos en la que el valor de la temperatura de la capa sensible, determinado por el valor de la resistividad de Pt, se conmuta entre dos valores posibles (T_{ref} y T_2). En un primer experimento se mantiene la capa sensible 31 en un 10% del tiempo en la T_{ref} y un 90% a T_2 . En un segundo se intercambian los porcentajes. En ambos casos la frecuencia de repetición de los pulsos era 2 Hz. La onda de actuación de los perfiles de temperatura para el primer caso se puede observar en la figura 3. Los valores correspondientes de resistividad R_{chem} se pueden observar en la figura 4. Al tratarse de capas sensibles de semiconductores, si se incrementa la temperatura (a la inversa se disminuye) la resistividad R_{chem} de la capa sensible 31 se reduce repentinamente (a la inversa se aumenta). La dinámica de este proceso es relativamente muy rápida. Por lo tanto un barrido rápido de la temperatura de la capa sensible 31, proporciona una curva $R_{chem}(T)$ que muestra la dependencia de la temperatura de la capa sensible 31, para un potencial superficial casi constante de las nanoestructuras.

Esto refleja el hecho de que el sistema de detección 1 gases presenta una dinámica con dos escalas de tiempo. El aumento de la temperatura, reduce la resistividad de la capa química sensible 31 semiconductor en un proceso con una dinámica relativamente rápida. Por otro lado, mejora la quimisorción de las especies. Esto significa que en el largo plazo (dinámica de tiempo relativamente lento), se desplazará verticalmente la curva $R_{chem}(T)$. En caso de atmósfera oxidante $R_{chem}(T)$ se desplaza hacia arriba, y en el caso de atmósfera reductora hacia abajo. Para observar este comportamiento se llevó a cabo un experimento en atmósfera oxidante en el que los efectos a largo plazo e inmediato de la variación de la temperatura en la capa sensible 31 se pueden observar con claridad. La figura 5 muestra dos conjuntos de puntos. Los que están en la parte inferior del gráfico se han realizado después de aplicar 2 horas el perfil de temperatura mostrado en la figura 3: 10% del tiempo en temperatura alta (T_{ref}), 90% del tiempo en temperatura baja (T_2). Los que están en la parte superior de la gráfica se han realizado después de aplicar 2 horas un perfil de temperatura complementario (90% del tiempo en temperatura alta (T_{ref}) 10% del tiempo en baja temperatura (T_2)). Como se puede observar, la aplicación continua de un perfil de temperatura con una temperatura media más alta genera un desplazamiento vertical hacia

arriba de la curva $R_{chem}(T)$. Este aumento en $R_{chem}(T)$ puede estar asociado al aumento de temperatura impulsado por el oxígeno quimisorbido en las nanoagujas de óxido metálico semiconductor de tipo-n.

5 - 2ª prueba mediciones de lazo cerrado

Se llevó a cabo una segunda prueba con el fin de analizar la capacidad del presente método de control para alcanzar y mantener diferentes valores de la resistividad química a temperatura constante (T_{ref}). El conjunto de valores objetivos admisibles para la resistividad química viene proporcionado por el desplazamiento máximo generado en la curva $R_{chem}(T)$ (como se ve en la figura 5), a la temperatura de referencia T_{ref} a la que se hizo la retroalimentación. Una vez seleccionada esta temperatura, el rango para la resistividad química umbral (R_{th}) se puede encontrar buscando en el puntos de cruce con las curvas superior e inferior de la figura 5. Puede alcanzarse cualquier valor umbral entre esos puntos por la aplicación de secuencias adecuadas de los perfiles de temperatura de la Figura 2 de tal manera que se obtengan diferentes valores promedio de temperatura. Fuera de este rango el control se satura (se genera una secuencia continua de BIT0 o BIT1).

La figura 6a muestra un experimento en el que se han cambiado catorce objetivos diferentes de resistividad química a intervalos de 2 minutos, medida a T_{ref} . Como se puede observar hay un pequeño tiempo de establecimiento y después de lo cual la resistividad química se mantiene en torno al valor umbral R_{th} asignado.

Finalmente la figura 6b muestra la temperatura media en función del tiempo obtenido durante el experimento. Cada vez que el umbral se cambia hay un pico hasta que el sistema alcanza el siguiente nivel objetivo de resistividad química. Después de esta transitoria la temperatura media se instala en un número en torno su valor de estado estacionario.

30 - 3ª prueba: aceleración de la respuesta transitoria de la medida para apuntar concentración de gas cambios

Se realizó una primera prueba con la capa sensible 31 trabajando a temperatura constante, T_{ref} , sin control, en el que la capa sensible 31 se expuso a aire sintético y 25 ppb de NO_2 . Como se puede observar en la figura 7, la respuesta del sensor 3 y la recuperación son relativamente muy grandes.

En la siguiente prueba una resistividad química objetivo de 450k Ω se fijó como valor umbral del lazo de control químico. Durante la primera parte de la prueba, el sensor 3 estaba en contacto con aire sintético durante 20 minutos, a continuación, en contacto con 25 ppb de N₂O durante 13 minutos. Todo el ciclo se repitió dos veces. La figura 8 muestra la temperatura promedio aplicada por el lazo de control a lo largo del tiempo durante el experimento. Como se puede observar con el fin de mantener constante la resistividad de la capa sensible 31 es necesario disminuir el promedio de temperatura. La respuesta transitoria es relativamente rápida y la figura 9 muestra una vista ampliada de un cambio de aire sintético a N₂O. Debe tenerse en cuenta que el tiempo de recuperación es muy similar al tiempo de respuesta, lo que indica una clara mejora de la dinámica de los sensores 3 siguiendo el método de la presente invención.

Esta prueba muestra que con el fin de mantener el sensor en la condición establecida por el lazo cerrado es necesario cambiar el promedio de temperatura de la capa sensible 31. De esta señal es posible extraer información sobre los cambios de la concentración de los gases objetivo.

- Conclusiones de las tres pruebas

Se han mostrado las primeras pruebas de los resultados de la aplicación de un lazo de control cerrado a un sensor químico 3 de gas con una capa sensible 31 hecha de nanoagujas WO₃ funcionalizada con nanopartículas de oro. Se ha demostrado que el lazo de control propuesto es capaz de mantener constante la resistividad R_{chem} de la capa sensible 31 medida a una temperatura de referencia constante T_{ref}. Los cambios en la concentración de los gases objetivo son compensados por los cambios en la temperatura promedio aplicada a la capa sensible 31. Esto resulta en una clara mejora en el tiempo de respuesta del sensor 3 siguiendo el método y el sistema de la presente invención.

Los detalles, las formas, las dimensiones y demás elementos accesorios, así como los materiales empleados en la fabricación del método de control de sensores químicos de gases y el sistema de detección de gases de la invención podrán ser convenientemente sustituidos por otros que no se aparten del ámbito definido por las reivindicaciones que se incluyen a continuación.

REFERENCIAS

- [1] Junhua Ding, Thomas J. McAvoy, Richard E. Cavicchi, Steve Semancik, "Surface state trapping models for SnO₂-based microhotplate sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Volumen 77, Edición 3, Páginas 597-613, 2001.
- 5
- [2] J. Fonollosa, S. Sheik, R. Huerta, y S. Marco, "Reservoir computing compensates slow response of chemosensor arrays exposed to fast varying gas concentrations in continuous monitoring," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 215, pp. 618–629, Ago. 2015.
- 10
- [3] J. Samitier, J. M. López-Villegas, S. Marco, L. Cámara, A. Pardo, O. Ruiz, y J. R. Morante, "A new method to analyse signal transients in chemical sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 18, no. 1–3, pp. 308–312, Mar. 1994.
- [4] C. Di Natale, S. Marco, F. Davide, y A. D'Amico, "Sensor-array calibration time reduction by dynamic modelling," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 25, no. 1–3, pp. 578–583, Abr. 15 1995.
- [5] E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, J. E. Sueiras, y X. Correig, "Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 41, no. 1–3, pp. 13–21, Jun. 1997.
- 20
- [6] R. Gutierrez-Osuna, "Pattern analysis for machine olfaction: a review," *IEEE Sens. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 189–202, Jun. 2002.
- 25
- [7] M. K. Muezzinoglu, A. Vergara, R. Huerta, N. Rulkov, M. I. Rabinovich, A. Selverston, y H. D. I. Abarbanel, "Acceleration of chemo-sensory information processing using transient features☆," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 137, no. 2, pp. 507–512, Abr. 2009.
- [8] J. G. Monroy, J. González-Jiménez, y J. L. Blanco, "Overcoming the slow recovery of MOX gas sensors through a system modeling approach.," *Sensors (Basel)*, vol. 12, no. 10, pp. 13664–80, Ene. 2012.
- 30

- [9] R. Gutierrez-Osuna, H. T. Nagle, y S. S. Schiffman, "Transient response analysis of an electronic nose using multi-exponential models," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 61, no. 1–3, pp. 170–182, Dic. 1999.
- 5 [10] R. Ionescu, E. Llobet, S. Al-Khalifa, J. W. Gardner, X. Vilanova, J. Brezmes, y X. Correig, "Response model for thermally modulated tin oxide-based microhotplate gas sensors," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 95, no. 1–3, pp. 203–211, Oct. 2003.
- [11] S. Marco, A. Pardo, F. A. M. Davide, C. Di Natale, A. D'Amico, A. Hierlemann, J. Mitrovics, M. Schweizer, U. Weimar, y W. Göpel, "Different strategies for the identification of gas sensing systems," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 34, no. 1–3, pp. 213–223, Ago. 1996.
- 10 [12] A. Pardo, S. Marco, y J. Samitier, "Nonlinear inverse dynamic models of gas sensing systems based on chemical sensor arrays for quantitative measurements," *Instrum. Meas. IEEE Trans.*, vol. 47, no. 3, pp. 644–651, 1998.
- 15 [13] S. De Vito, E. Massera, M. Piga, L. Martinotto, y G. Di Francia, "On field calibration of an electronic nose for benzene estimation in an urban pollution monitoring scenario," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 129, no. 2, pp. 750–757, 2008.
- 20 [14] S. De Vito, A. Castaldo, F. Loffredo, E. Massera, T. Polichetti, I. Nasti, P. Vacca, L. Quercia, y G. Di Francia, "Gas concentration estimation in ternary mixtures with room temperature operating sensor array using tapped delay architectures," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 124, no. 2, pp. 309–316, 2007.
- 25 [15] E. Di Lello, M. Trincavelli, H. Bruyninckx, y T. De Laet, "Augmented switching linear dynamical system model for gas concentration estimation with MOX sensors in an open sampling system.," *Sensors (Basel).*, vol. 14, no. 7, pp. 12533–59, Ene. 2014.

REIVINDICACIONES

1. Método de control para sensores químicos (3) de gases, los sensores químicos (3) siendo del tipo que presentan por lo menos una capa sensible (31) con nanoestructuras de óxidos metálicos, caracterizado por el hecho de repetir de manera periódica las etapas de:
- 5 a) medir la resistividad (R_{chem}) de la capa sensible (31) en un instante de un intervalo de tiempo, la capa sensible (31) estando a una temperatura de referencia (T_{ref}) predeterminada;
- b) en función del valor de resistividad (R_{chem}) medido en la etapa a), establecer un perfil de temperatura para aplicar a la capa sensible (31) por medios calefactores durante un
- 10 intervalo de tiempo posterior al de la etapa a), cuyo perfil de temperatura se escoge entre al menos un par de perfiles de temperatura prefijados (BIT0, BIT1), cuyos promedios de temperatura son distintos entre sí;
- c) obtener el promedio de los valores de temperatura a lo largo de los perfiles de temperatura (BIT0, BIT1) aplicados a la capa sensible (31) durante por lo menos el período
- 15 anterior y el período actual, y comparar dicho promedio de temperatura con unos valores almacenados para determinar cambios en la concentración de algún gas a detectar.
2. Método de control para sensores químicos (3) de gases según la reivindicación anterior,
- 20 caracterizado por el hecho de que, en una atmósfera oxidante, si el valor de resistividad (R_{chem}) medido en la etapa a) es inferior a un valor umbral de resistividad (R_{th}), se aplica a la capa sensible (31) un perfil de temperatura (BIT1) cuyo promedio de temperatura es superior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura (BIT0) disponible.
3. Método de control para sensores químicos (3) de gases según la reivindicación 1,
- 25 caracterizado por el hecho de que, en una atmósfera oxidante, si el valor de resistividad medido (R_{chem}) en la etapa a) es superior a un valor umbral de resistividad (R_{th}), se aplica a la capa sensible (31) un perfil de temperatura (BIT0) cuyo promedio de temperatura es inferior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura (BIT1) disponible.
- 30 4. Método de control para sensores químicos (3) de gases según la reivindicación 1,
- caracterizado por el hecho de que, en una atmósfera reductora, si el valor de resistividad (R_{chem}) medido en la etapa a) es superior a un valor umbral de resistividad (R_{th}), se aplica a la capa sensible (31) un perfil de temperatura (BIT1) cuyo promedio de temperatura es
- 35 superior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura (BIT0) disponible.

5. Método de control para sensores químicos (3) de gases según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que, en una atmósfera reductora, si el valor de resistividad (R_{chem}) medido en la etapa a) es inferior a un valor umbral de resistividad (R_{th}), se aplica a la capa sensible (31) un perfil de temperatura (BIT0) cuyo promedio de temperatura es inferior al promedio de temperatura del otro perfil de temperatura (BIT1) disponible.
6. Método de control para sensores químicos (3) de gases según la reivindicación 2 o 4, caracterizado por el hecho de que, en caso de haber disponibles más de un par de perfiles de temperatura prefijados, se escoge uno de mayor promedio de temperatura que el perfil aplicado en un intervalo de tiempo anterior, o en el caso que éste último sea el de máximo promedio de temperatura disponible, se aplica el mismo.
7. Método de control para sensores químicos (3) de gases según la reivindicación 3 o 5, caracterizado por el hecho de que, en caso de haber disponibles más de un par de perfiles de temperatura prefijados, se escoge uno de menor promedio de temperatura que el perfil aplicado en un intervalo de tiempo anterior, o en el caso que éste último sea el de mínimo promedio de temperatura disponible, se aplica el mismo.
8. Método de control para sensores químicos (3) de gases según una cualquiera de las reivindicaciones 2-7, caracterizado por el hecho de que el perfil de temperatura se aplica a modo de conmutaciones de temperatura.
9. Método de control para sensores químicos (3) de gases según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que previamente a la etapa a) se procede a calentar la capa sensible (31) hasta una temperatura de referencia (T_{ref}) predeterminada.
10. Sistema de detección de gases (1) que comprende un sensor químico (3) de gas, unos medios de control (2), unos medios calefactores (32) asociados con una capa sensible (31) del sensor químico (3) de gas; en el que los medios de control (2) están configurados de forma tal que miden la resistividad (R_{chem}) de la capa sensible (31), definiendo un lazo de control de topología sigma-delta.

11. Sistema de detección de gases (1) según la reivindicación anterior, caracterizado por el hecho de que los medios calefactores (32) comprenden una resistividad de platino.

5 12. Sistema de detección de gases (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, caracterizado por el hecho de que la capa sensible (31) comprende nanoagujas de óxidos metálicos.

10 13. Sistema de detección de gases (1) según la reivindicación anterior, caracterizado por el hecho de que la capa sensible (31) puede hacerse crecer mediante deposición química en fase vapor asistida por aerosol, y estar montada en una microplataforma (33).

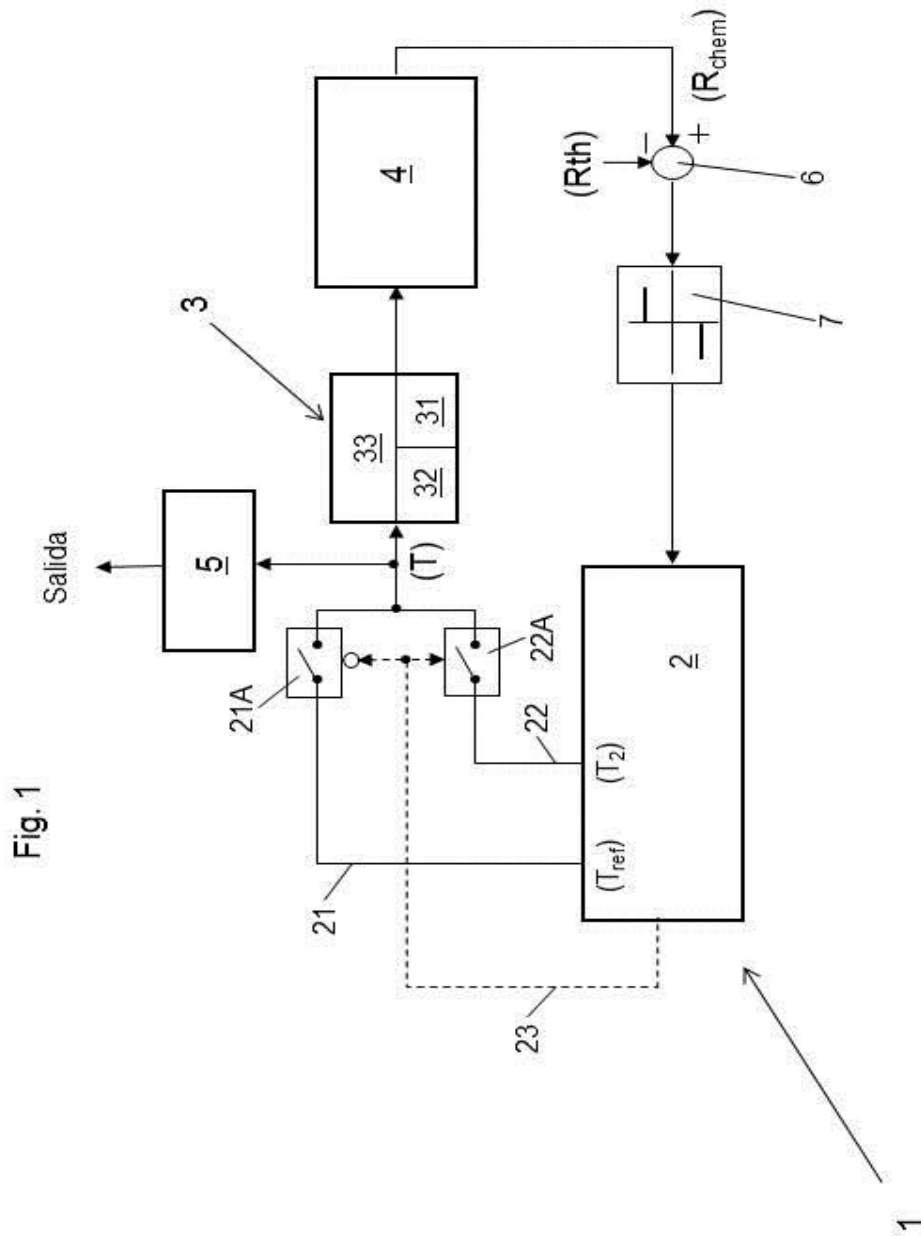
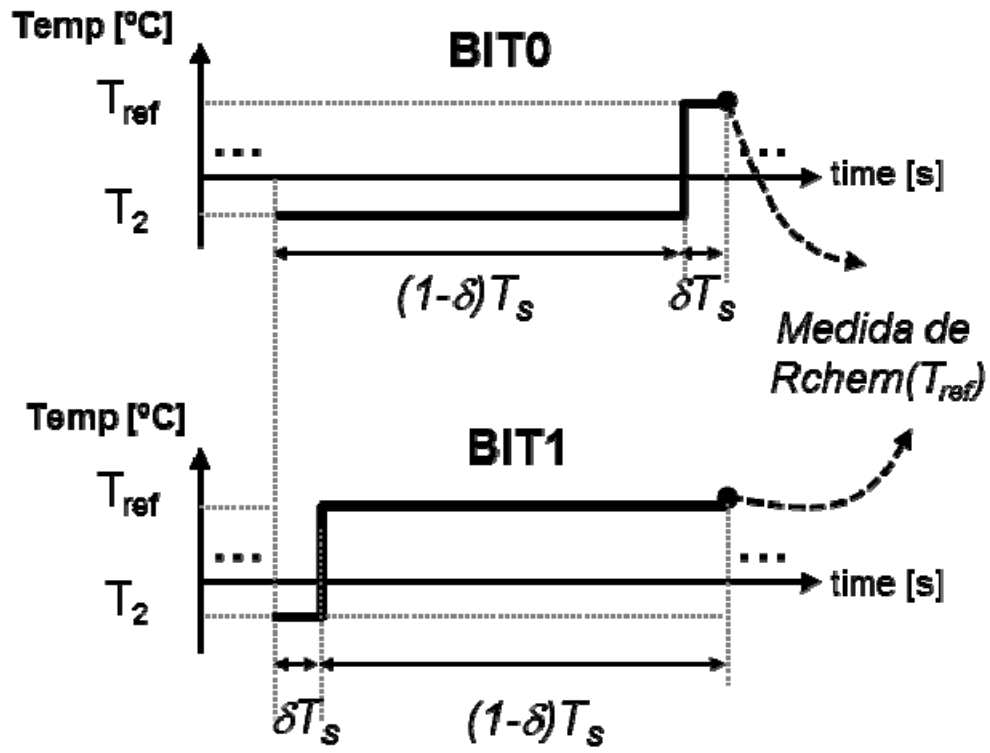


Fig. 2



T_s = Período de muestreo
 δ = Numero entre 0 y 1
 (porcentaje)

Fig. 3

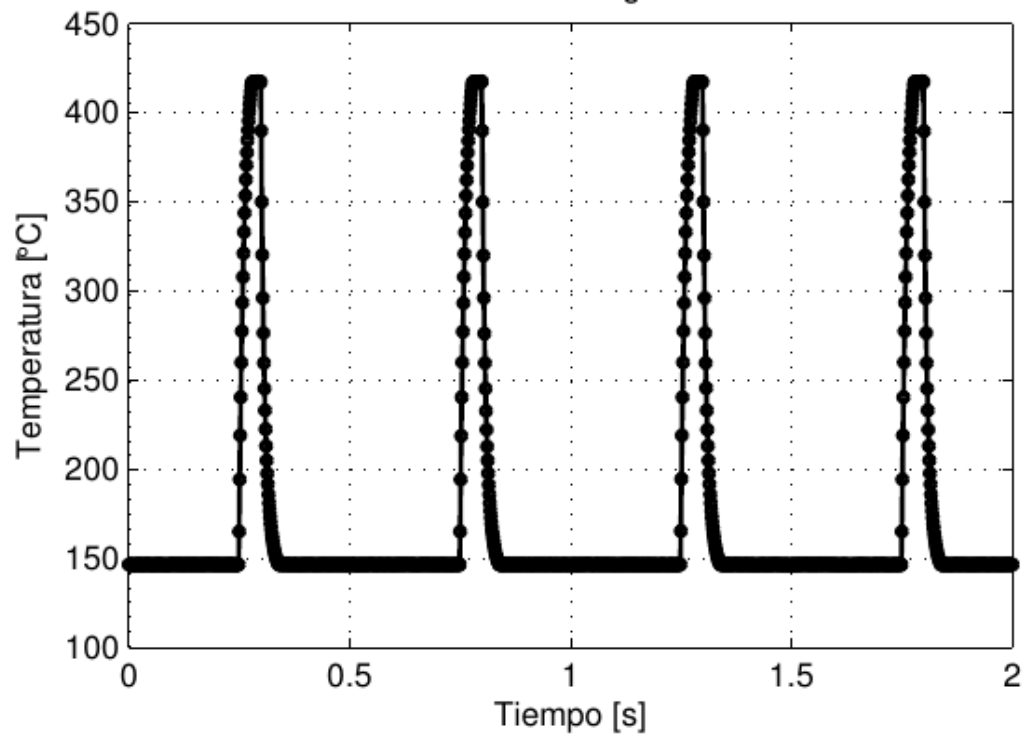


Fig. 4

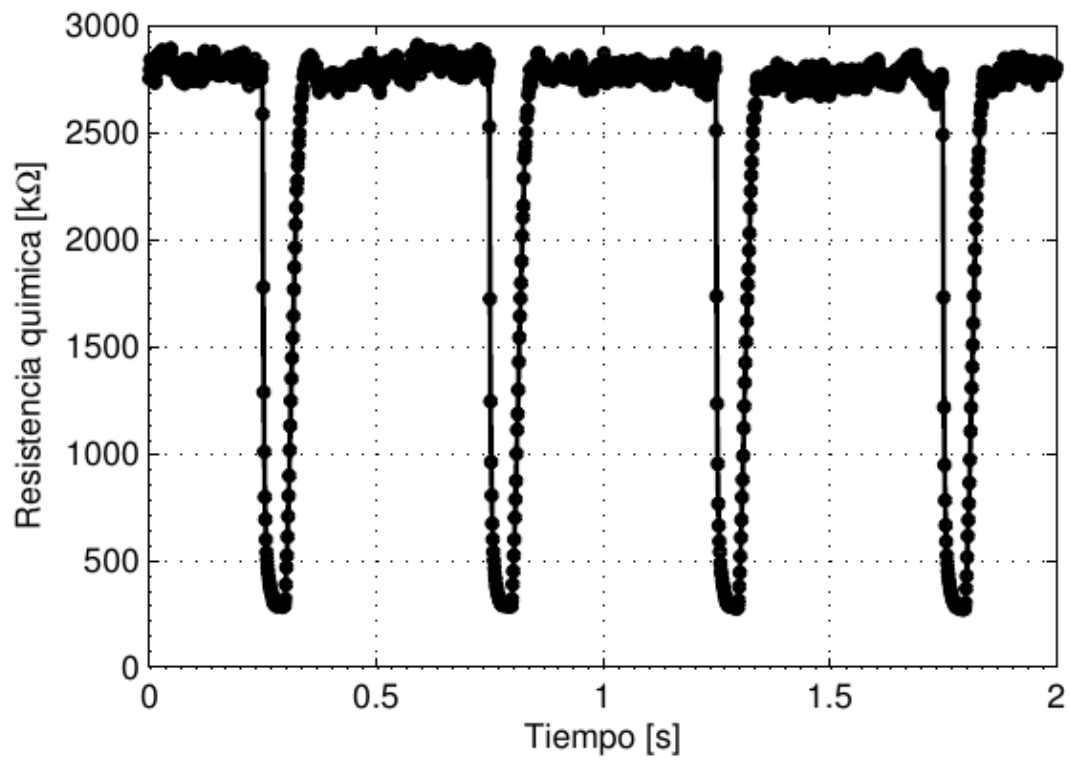


Fig. 5

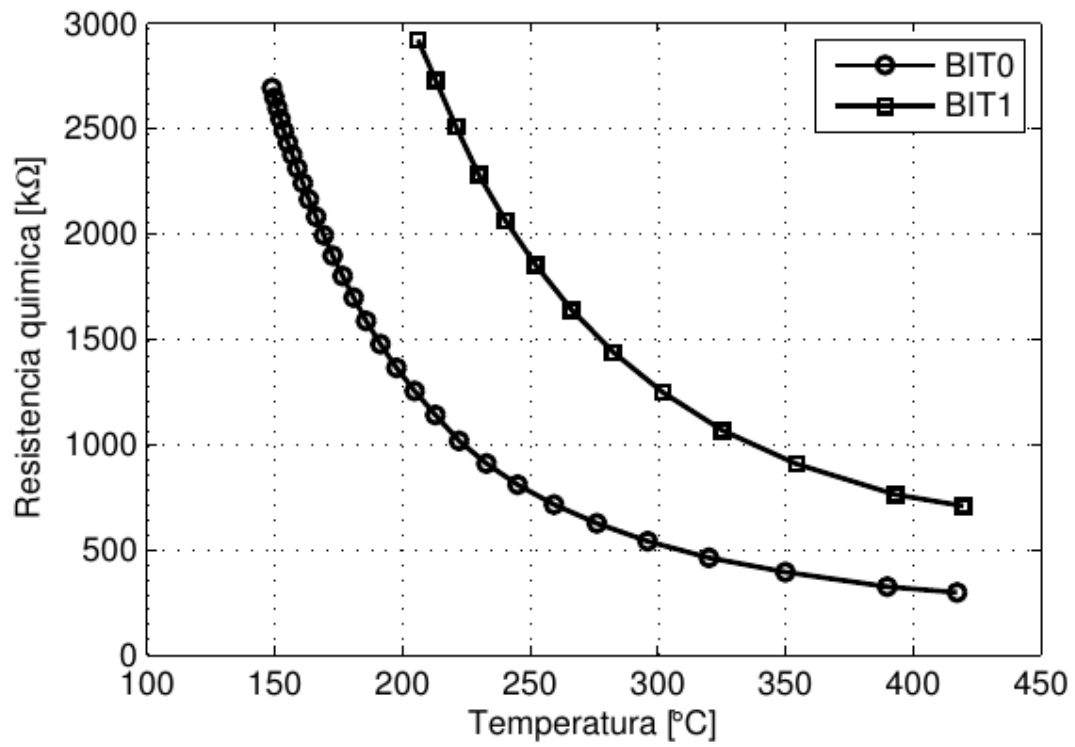


Fig. 6a

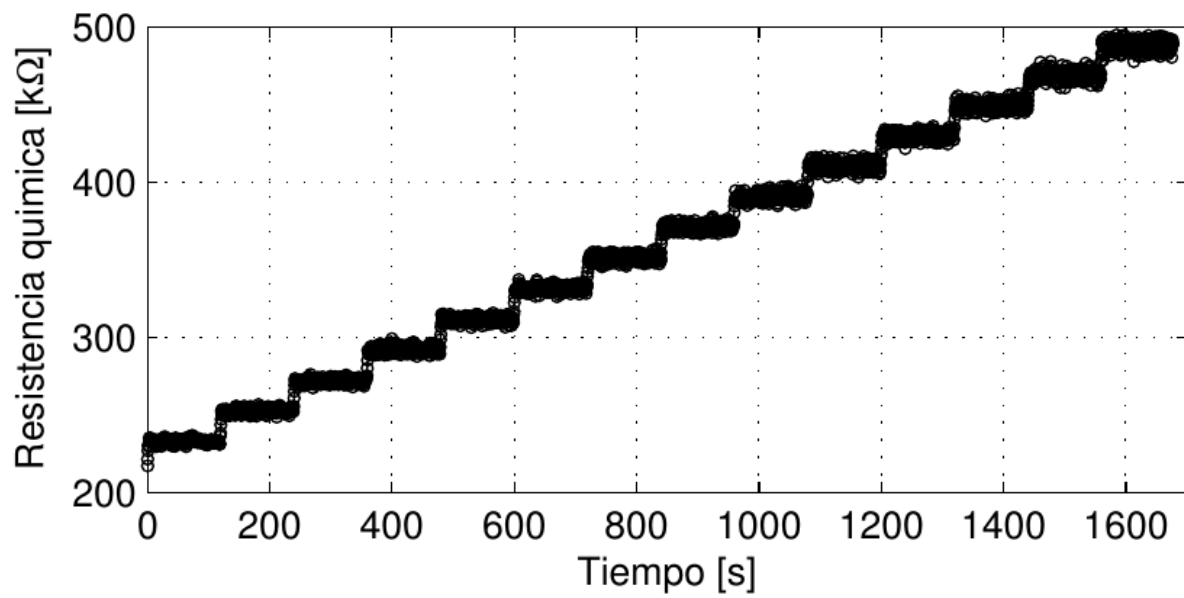


Fig. 6b

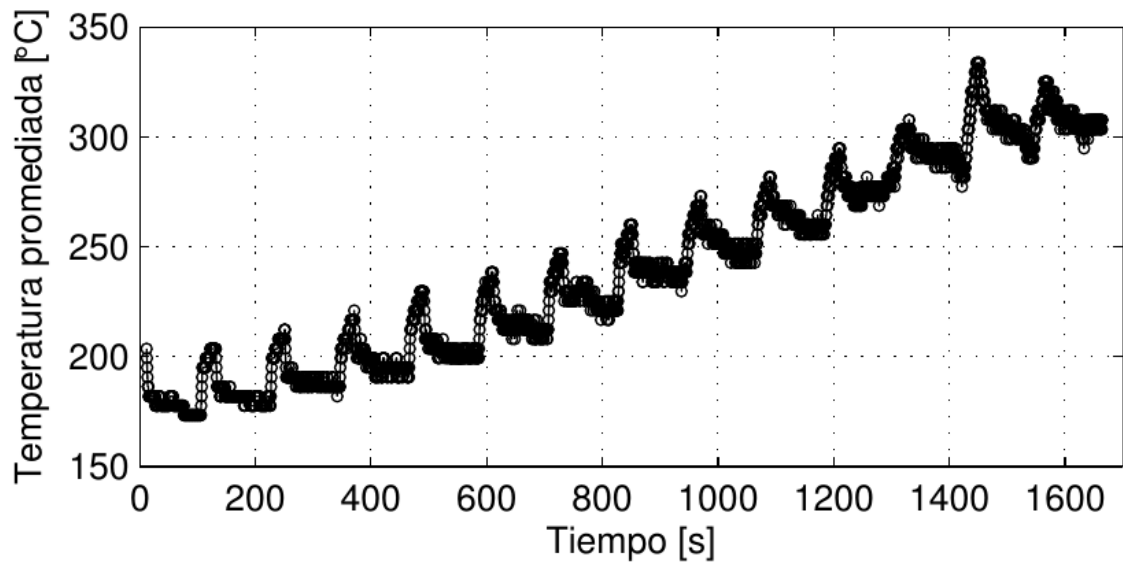


Fig. 7

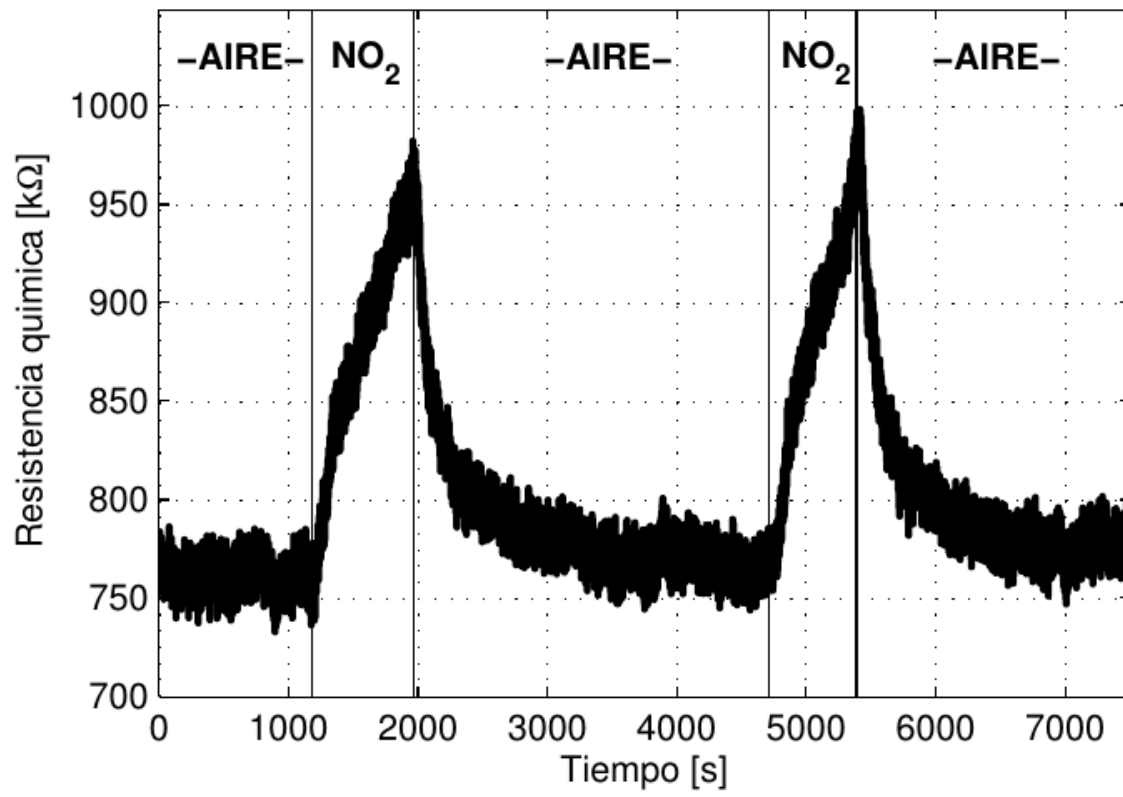


Fig. 8

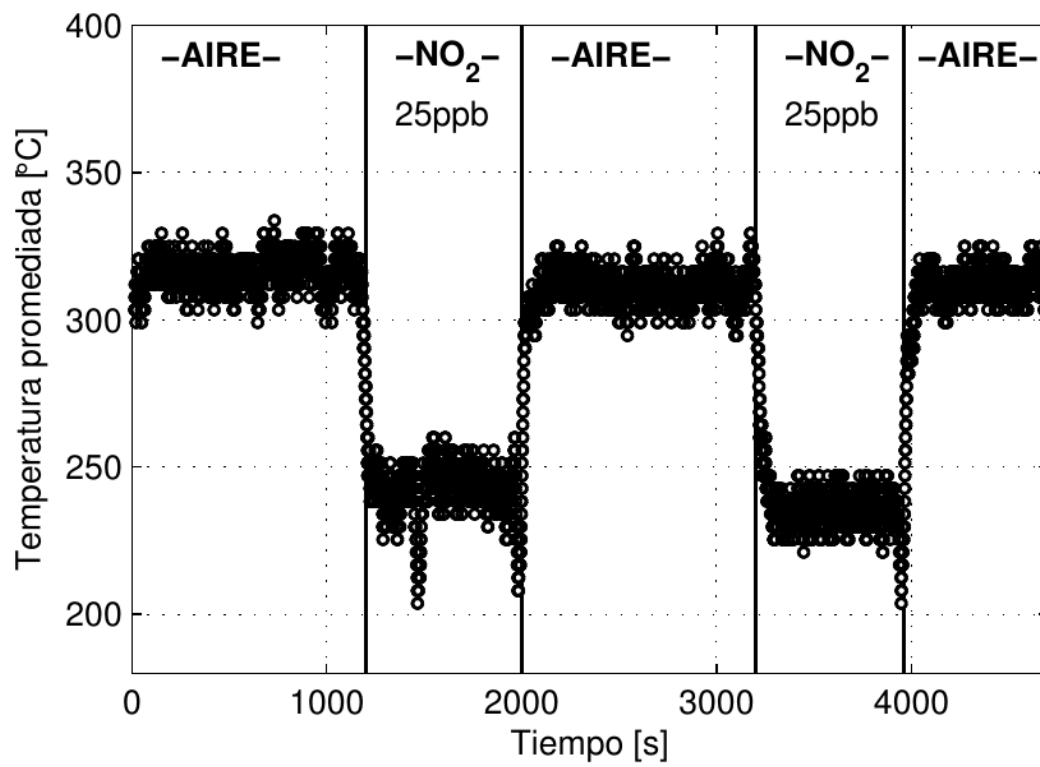


Fig. 9

