

# DEVELOPPEMENTS DE FIBRES OPTIQUES DOPEES AVEC DES PARTICULES DE PALLADIUM POUR LA REALISATION DE CAPTEURS ROBUSTES D'HYDROGENE

Mohamed Aazi<sup>1</sup>, Maryna Kudinova<sup>1</sup>, Damien Kinet<sup>2</sup>, Georges Humbert<sup>1</sup>, Jean-Louis Auguste<sup>1</sup>,  
Patrice Megret<sup>2</sup>, Sylvie Delepine-Lesoille<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Institut de recherche XLIM, UMR 7252 CNRS /Université de Limoges, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges, France*

<sup>2</sup>*Département d'électromagnétisme et de Télécommunication, Université de Mons, Boulevard Dolez 31, 7000 Mons, Belgique*

<sup>3</sup>*Andra, Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, Parc de la Croix Blanche, 1-7 rue J.°Monnet, CHATENAY MALABRY, France*

[mohamed.aazi@xlim.fr](mailto:mohamed.aazi@xlim.fr)

## RÉSUMÉ

Cet article présente les résultats expérimentaux du développement d'une fibre optique à maintien de polarisation de type Panda composée de particules de palladium incorporées dans les zones de contraintes. La fibre est ensuite hydrogénée afin de démontrer l'intérêt du palladium pour augmenter la sensibilité des capteurs à l'hydrogène. Les résultats obtenus montrent une réaction plus rapide et plus intense en présence du palladium.

**MOTS-CLEFS :** *Fibre optique, Capteur; Hydrogène; Palladium.*

## 1-INTRODUCTION

Le dihydrogène (H<sub>2</sub>) est un gaz explosif pour des concentrations se situant entre 4% et 75 % en volume dans l'air. La détection et la surveillance de la concentration d'H<sub>2</sub> est cruciale dans de nombreuses applications industrielles telles que les piles à combustible, les puits géothermiques, les centrales nucléaires ou les centres de stockages de déchets radioactifs. Des capteurs à fibres optiques sont développés pour détecter des fuites d'H<sub>2</sub>, en utilisant un matériau sensible tel que l'oxyde d'étain, le tungstène, le palladium (Pd) ou le platine, dont le comportement résistif et les propriétés physico-chimiques sont modifiées au contact d'hydrogène [1-6].

Les capteurs à fibres optiques présentent notamment l'avantage de pouvoir détecter l'H<sub>2</sub> dans des conditions extrêmes et explosives. Cependant la plupart des capteurs à fibres optiques sont fondés sur un dépôt d'une couche fine d'un matériau sensible sur la surface de la fibre. Cette configuration limite la robustesse du capteur et engendre des problèmes de stabilités liés à la dégradation du film après plusieurs cycles d'expositions [7]. Pour pallier cette problématique, une fibre optique composée d'un matériau sensible intégré dans la gaine serait idéale pour les applications à long terme. En particulier, la surveillance des zones de stockages de déchets nucléaires requière des capteurs robustes et stables pour détecter des fuites lentes d'H<sub>2</sub>.

Dans des travaux précédents, nous avons démontré la possibilité d'insérer des particules de Pd (sous la forme métallique) dans la gaine d'une fibre optique spéciale, afin de réaliser une fibre optique transductrice robuste pour la détection d'H<sub>2</sub> [8]. Dans cette communication, nous rapportons la fabrication d'une fibre optique biréfringente de type Panda, c'est-à-dire composées de deux zones de contraintes dans lesquelles sont intégrés des particules de Pd. La réalisation d'une fibre Panda permet ainsi de mesurer la contribution des particules de Pd par une simple mesure de l'évolution de la biréfringence, et ainsi d'évaluer leurs apports sur les performances d'un capteur d'H<sub>2</sub>.

## 2- FABRICATION D'UNE FIBRE OPTIQUE BIREFRINGENTE COMPOSEE DE PARTICULES DE PALLADIUM INCORPOREES DANS LES ZONES DE CONTRAINTES

Nous présentons la fabrication d'une fibre optique biréfringente de type « Panda » avec deux zones de contraintes composées d'un verre de silice (SAL, 70% SiO<sub>2</sub> - 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %mol.). Ce verre SAL présente un coefficient de dilatation élevé ( $\sim 5.3 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{K}$ ) qui permet de générer une contrainte mécanique importante dans la fibre [9]. Il présente également des températures caractéristiques (T<sub>g</sub>  $\sim$  885 °C et T<sub>f</sub>  $\sim$  1090 °C) assez compatibles avec les procédés de fabrications des

fibres optiques en silice. Nous avons synthétisé un verre SAL et un verre SAL dopé avec de l'oxyde de palladium (PdO) par la méthode "Melt-Quenching". Les morceaux de verres ont ensuite été broyés sous formes de poudres. Le préforme de la fibre optique a été réalisée en associant les procédés « Modified-Powder-In-Tube » [10] et « Stack-and-Draw », selon l'illustration de la figure 1(a). Un barreau de silice dopée germanium (issu d'une préforme d'une fibre optique standard) a été utilisé pour réaliser le cœur de la fibre optique. L'oxyde de palladium fut réduit sous sa forme métallique (Pd) en appliquant un traitement spécifique lors de la fabrication de la fibre optique [11]. Les photographies MEB de la section transversale des fibres optiques Panda avec des zones de contraintes composées de SAL ou de SAL dopé au Palladium (SALP) sont présentées sur les figures 2(b) et 2(c), respectivement. Les deux fibres ont un diamètre extérieur de 140  $\mu\text{m}$ , un diamètre de cœur de 8  $\mu\text{m}$ , et une distance entre le cœur et les zones de contraintes de 22  $\mu\text{m}$ . La biréfringence de la fibre SAL est de  $3.19 \cdot 10^{-4}$ , et de  $1.95 \cdot 10^{-4}$  pour la fibre SALP.

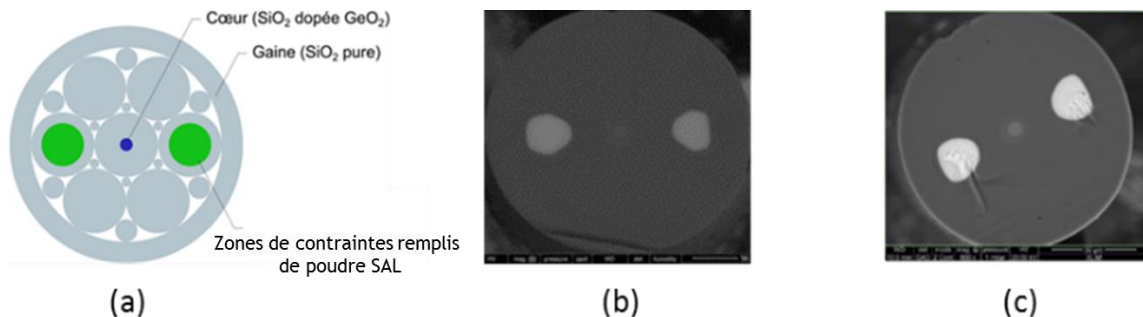


Fig. 1 : (a) Design de la préforme de la fibre PM-Panda en utilisant la combinaison des méthodes Stack-and-Draw et MPIT. Image MEB de la section transversale (b) d'une fibre SAL, et (c) d'une fibre SALP.

### 3- BANC D'EXPERIMENTATION

Le banc d'expérimentation mis en place pour étudier l'influence de la diffusion d' $\text{H}_2$  sur la biréfringence des fibres optiques fabriquées, est composé d'un interféromètre de Sagnac et d'une enceinte dans laquelle la pression et la température d' $\text{H}_2$  sont contrôlées. Un échantillon de fibre optique SAL ou SALP est inséré dans la boucle de l'interféromètre de type Sagnac, entre les deux sorties d'un coupleur (50/50) à fibres optiques standard (Fig. 2(a)). Le spectre de transmission de cet interféromètre est composé de plusieurs pics d'atténuations générés par l'interférence entre les ondes provenant des deux axes de propagations (Fig. 2(b)). Cette configuration présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être robuste, flexible et faiblement sensible aux perturbations extérieures.

La portion de la fibre Panda est insérée dans l'enceinte d'hydrogénation. Elle est connectée au coupleur afin de mesurer (à l'aide d'un analyseur de spectre optique) l'évolution du spectre d'interférences pendant la phase d'hydrogénation. L'enceinte est dans un premier temps remplie pendant quelques heures avec de l'azote (20 bar à température ambiante) pour vérifier son étanchéité. L'azote est ensuite évacué et remplacé par l' $\text{H}_2$  avec une pression qui atteint 60 bar. Pour accélérer la cinétique de diffusion d' $\text{H}_2$  dans la fibre optique, la température de l'autoclave est augmentée. Les mesures de la pression et de la température pendant l'expérience sont présentées sur la figure 2(c).

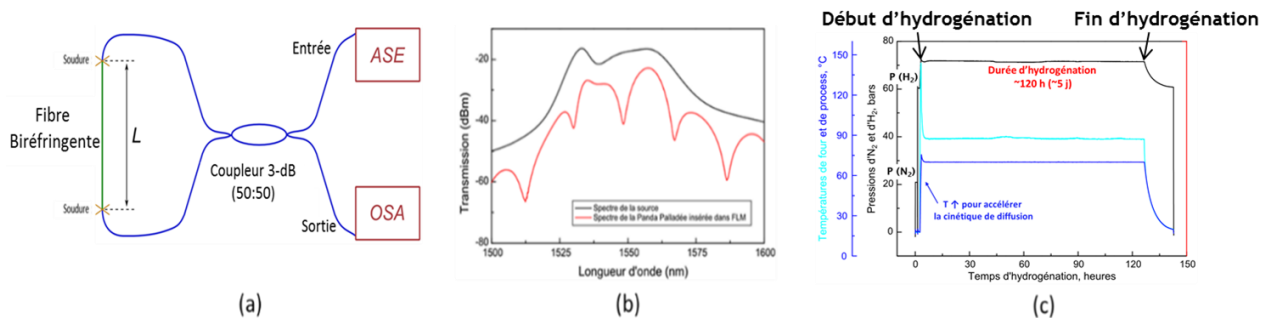


Fig. 2 : (a) Schéma de la configuration d'un interféromètre de type Sagnac avec une fibre optique PM. (b) Spectre de transmission d'un interféromètre de type Sagnac composé d'une fibre SAL. (c) Protocole expérimental d'hydrogénation des fibres optiques.

#### 4-RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons mesuré l'évolution du spectre d'interférences de la fibre SAL et la fibre SALP lorsque l'enceinte est remplie d' $H_2$  avec une pression de 60 bar et une température de  $70^\circ C$ . Nous avons commencé par tester la fibre SAL afin d'évaluer le bon fonctionnement de notre système et d'obtenir une référence. Lorsque cette fibre est exposée à  $H_2$ , les pics d'interférences sont décalés vers les grandes longueurs d'ondes jusqu'à la saturation de la diffusion d' $H_2$  dans la fibre. Le décalage d'un pic d'interférence est illustré par la courbe noire sur la figure 3(a).

Afin d'évaluer les performances de détection de la fibre SAL, nous avons également inséré dans l'enceinte, une fibre optique standard (SMF28) composée d'un réseau de Bragg. Le décalage de la longueur d'onde de Bragg en fonction du temps de diffusion d' $H_2$  dans la fibre est tracé en bleu sur la figure 3(a). La comparaison entre les deux courbes permet de mettre en évidence l'influence de la diffusion d' $H_2$  dans une fibre optique et la possibilité de la mesurer avec un interféromètre de type Sagnac composé d'une fibre biréfringente.

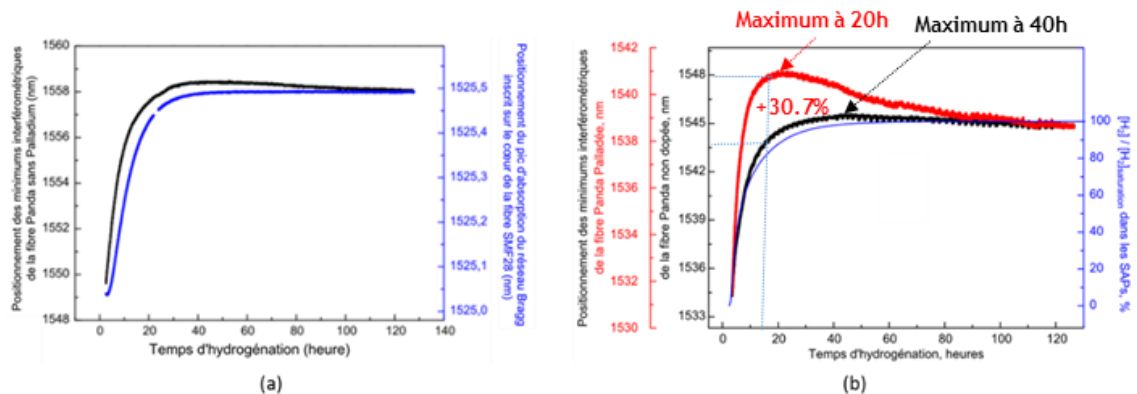


Fig. 3 : (a) Évolutions de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférences de l'interféromètre composé de la fibre SAL (courbe noire) et de la longueur d'onde de Bragg inscrit dans une fibre standard SMF28 (courbe bleue) mesurées lors de la diffusion d' $H_2$  dans les fibres. (b) Évolution de la longueur d'onde d'un minimum du spectre d'interférences de l'interféromètre composé de la fibre SALP (courbe rouge), de la fibre SAL (courbe noire) et de la simulation de la diffusion d' $H_2$  dans les SAPs d'une fibre optique biréfringente standard (courbe bleue).

Nous avons ensuite testé la fibre SALP dans les mêmes conditions que la fibre SAL. Le décalage d'un pic d'interférence est tracé en rouge sur la figure 3(b). La comparaison avec la mesure obtenue pour la fibre SAL (courbe noire) fait apparaître une amélioration de l'amplitude d'environ 30 % et de la cinétique de détection de 20 heures. Ces résultats illustrent l'apport de l'insertion des particules de palladium dans les zones de contraintes de la fibre optique SAL.

#### 5-CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons fabriqué une fibre optique biréfringente dans laquelle sont insérées des particules de Pd afin d'obtenir une fibre optique transductrice robuste pour la détection d' $H_2$ . Nous avons démontré une amélioration des performances d'un capteur d' $H_2$  à fibre optique fondé sur un interféromètre de type Sagnac. Ces résultats ouvrent la voie à la réalisation de fibres optiques transductrices pour des systèmes de capteurs distribués ou répartis, compatibles avec des applications de contrôle en environnements extrêmes et à long terme.

#### RÉFÉRENCES

- [1] M. Yang, Z. Yang, J. Dai and D. Zhang, *Sensors and Actuators B* 166-7, 632-636 (2012).
- [2] J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. De Groot and N.J. Koeman, *Nature* 380, 231-234 (1996).
- [3] M.A. Butler, *Applied Physics Letters*, 45 (10), 1007-1009 (1984).
- [4] D. Monzon-Hernandez, D. Luna-Moreno and D. Martinez-Escobar, *Sensors and Actuators B*, 136 (2), 562-566 (2009).
- [5] M. Tabib-Azar, B. Sutapun, R. Petrick and A. Kazemi, *Sensors and Actuators B* 56 (1-2), 158-163 (1999).
- [6] J. Villatoro and D. Monzon-Hernandez, *Optics Express*, 13 (13), 5087-5093 (2005).
- [7] F. Greco, L. Ventrelli, P. Dario, B. Mazzolai, V. Mattoli, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 17529-17539 (2012).
- [8] S. Leparmentier, J.-L. Auguste, G. Humbert, G. Delaizir, and S. Delepine-Lesoille, *Opt. Mater. Express* 5(11), 2578-2586 (2015).
- [9] M. Kudinova, G. Humbert, J.L. Auguste, and G. Delaizir, *Opt. Mater. Express* 7, 3780-3790 (2017).
- [10] J.L. Auguste, G. Humbert, S. Leparmentier, M. Kudinova, P.O. Martin, G. Delaizir, K. Schuster, and D. Litzkendorf, *Materials (Basel)* 7(8), 6045-6063 (2014).
- [11] S. Leparmentier, J.L. Auguste, G. Humbert, G. Delaizir, and S. Delepine-Lesoille, *Opt. Mater. Express* 5, 2578-2586 (2015).