

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 560**

51 Int. Cl.:

**G01N 21/552** (2014.01)

**G01N 33/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2014 PCT/EP2014/078484**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091811**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014 E 14812760 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 3084400**

54 Título: **Detector, sistema y método de detección de gas de resonancia de plasmón superficial**

30 Prioridad:

**19.12.2013 EP 13198508**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.05.2020**

73 Titular/es:

**INSPLORION SENSOR SYSTEMS AB (100.0%)**

**Medicinaregatan 8A**

**413 90 Göteborg, SE**

72 Inventor/es:

**NUGROHO, FERRY ANGGORO ARDY;**

**KASEMO, BENGT HERBERT y**

**LANGHAMMER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 761 560 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**

Detector, sistema y método de detección de gas de resonancia de plasmón superficial

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la detección de gas y, en particular, a un detector de gas, un sistema de detección de gas y un método para medir la presencia de un gas.

Antecedentes de la invención

10 La detección de gas tiene importancia en una amplia variedad de aplicaciones. Las industrias petroquímicas, por ejemplo, donde las cuestiones en seguridad tienen especial importancia, utilizan detectores de gas para detectar gases tóxicos o inflamables. Los detectores de gas se emplean en industrias de procesos para controlar la materia prima y medir la abundancia de gases específicos utilizados o formados durante la producción. En la limpieza catalítica del aire de escape, por ejemplo, los detectores de gas facilitan la conversión simultánea de NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> y de CO en CO<sub>2</sub> y de hidrocarburos en H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. El uso de detectores de gas altamente sensibles también se utiliza ampliamente en ciencia atmosférica, donde se utilizan para medir y comprender la abundancia de las trayectorias de diversas especies de gas incluidos los gases de efecto invernadero. Una detección de gas fiable también resulta beneficiosa para un control y análisis mejorados de gases biomarcadores tales como óxido nítrico, etano, amoníaco, etc. durante, por ejemplo, diagnósticos de respiración.

20 La detección cualitativa, así como cuantitativa de gases se realiza habitualmente utilizando equipo de análisis de laboratorio convencional tal como espectrómetros ópticos, cromatógrafos, espectrómetros de masas, así como detectores de gas a base de semiconductores o dispositivos electroquímicos.

25 La variedad de aplicaciones de detectores de gas se ve constantemente en aumento. En relación con el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, IPCC, por ejemplo, los pronósticos sobre el aumento en la temperatura y el cambio climático debido, principalmente, a la emisión de dióxido de carbono, se han intensificado los esfuerzos en desarrollar técnicas para capturar y almacenar dióxido de carbono. De este modo, existe una necesidad mayor en la detección y el control eficaces de gases tales como dióxido de carbono, en particular, dentro de medios de almacenamiento de gas. Para este fin, existen actualmente dos técnicas de detección dominantes para detectar la presencia de dióxido de carbono: detectores de infrarrojo no dispersivo (NDIR) y detectores químicos. El primero se basa en la detección de los modos vibracionales de las moléculas de dióxido de carbono, que están situadas en el intervalo IR. El segundo se basa en las interacciones químicas o reacciones que se desencadenan por la existencia de dióxido de carbono. Estas técnicas de detección tienen en común que se basan en instrumentación relativamente delicada que es relativamente grande y costosa y es complicada de reducir a escala. De este modo, existe la necesidad de mejorar los detectores de gas en general y, en particular, proporcionar detectores de gas más pequeños que sean eficaces en la detección de gas.

40 El documento US 2011/0205543 desvela tal detector de gas que comprende una primera capa que incluye una matriz de nanopartículas y una segunda capa que incluye un material que tiene una porosidad de al menos el 10 %. Las nanopartículas están dispuestas de modo que permitan, al iluminarse con radiación electromagnética, un acoplamiento difractivo de intervalo largo de resonancias de plasmón superficial dando como resultado una condición de resonancia de red cristalina superficial. Cuando el detector de gas se expone a al menos un gas predeterminado, la condición de resonancia de red cristalina superficial se cambia de forma detectable mediante lo cual se detecta el gas.

45 El documento WO 2010/136449 A describe un detector de gas que comprende una capa de detector que incluye nanopartículas plasmónicas y una capa que comprende un material permeable al gas, en donde penetra un gas en la parte superior de la capa y el grueso de la capa en la que no penetra el gas separa las nanopartículas plasmónicas del gas presente en la parte superior.

Existe, sin embargo, la necesidad de detectores de gas mejorados, que sean más fiables y robustos.

Resumen de la invención

55 Un objeto de la presente invención es resolver o al menos reducir los problemas descritos anteriormente.

60 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un detector de gas. El detector de gas comprende, una capa de detector que comprende un detector plasmónico dispuesto para que permita, al iluminarse con radiación electromagnética, una condición de resonancia de plasmón superficial localizada, una capa de detección que comprende un material permeable al gas que, cuando se expone a un gas, modifica la condición de resonancia de plasmón superficial localizada, una capa de separación dispuesta entre la capa de detector y la capa de detección de modo que el detector plasmónico está separado de la capa de detección, en donde la capa de separación es impermeables a los gases.

Esta disposición de las capas del detector de gas resulta ventajosa ya que se proporciona un detector de gas más fiable y estable. El detector de gas además es compacto y tiene unos bajos costes y una baja complejidad.

5 La capa de separación protege el detector plasmónico de la capa de detector de que se encuentre en contacto directo con la capa de detección. La capa de separación puede evitar adicionalmente que el detector plasmónico reaccione con gas presente en la capa de detección y/o en el entorno del detector de gas. La remodelación estructural y/u otras reacciones tales como oxidación o corrosión del detector plasmónico pueden, por lo tanto, mitigarse adicionalmente. Esto resulta ventajoso ya que se conoce que los cambios en la forma y/o tamaño y/o composición química del detector plasmónico puede cambiar la condición de plasmón superficial local del detector plasmónico.

10 La disposición de acuerdo con la presente invención puede describirse como un detector de gas *indirecto* que utiliza el detector plasmónico. En otras palabras, el detector de gas es indirecto ya que el detector plasmónico está separado de la capa de detección que comprende el gas por la capa de separación.

15 La expresión *detector plasmónico* debe interpretarse como un detector en el que se pueden excitar plasmones. Aquí los plasmones deben entenderse como cuantos de oscilaciones de plasma asociados con una oscilación colectiva local de densidad de carga. Las cargas pueden, por ejemplo, proporcionarse por electrones dentro de la banda de conducción del material del detector plasmónico.

20 La expresión *resonancia de plasmón superficial localizada* LSPR se debe entender como un estado excitado de los portadores de carga dentro del detector plasmónico, que puede excitarse mediante fotones o, equivalentemente, mediante el campo electromagnético de luz incidente sobre el detector plasmónico. La condición de LSPR es una condición de resonancia asociada con la oscilación colectiva de densidad de carga y con las condiciones límite que derivan del tamaño delimitado del detector plasmónico. Como resultado, se forma una onda de densidad de carga con una frecuencia/longitud de onda/energía que se establece por las propiedades electrónicas del material del detector plasmónico, su geometría, tamaño y las propiedades del material del entorno que rodea al detector plasmónico. Como ejemplo, la LSPR se produce, normalmente, en la parte visible del espectro de longitud de onda electromagnético si el detector plasmónico es una nanopartícula de oro que tiene un diámetro en el intervalo de 50-100 nm.

25 Se debe entender adicionalmente que la LSPR se produce cuando la radiación electromagnética interacciona con el detector plasmónico. Como resultado, se crea un campo electromagnético local potenciado en las inmediaciones del detector plasmónico. La resistencia de la potenciación y el alcance espacial del campo potenciado depende de un número de parámetros tales como el material, el tamaño, la forma y el entorno del detector plasmónico. El campo eléctrico potenciado resulta beneficioso ya que mejora la sensibilidad del detector plasmónico de modo que se proporciona un detector de gas más eficaz.

35 El material permeable al gas puede comprender un material poroso. La expresión *material poroso* debe interpretarse como un material que comprende poros, es decir, vacíos, cavidades, canales y/o intersticios. El material poroso de la capa de detección puede, de acuerdo con la presente invención, comprender poros que están cerrados, abiertos, ciegos y/o poros pasantes siempre y cuando el material poroso permita la penetración de gases a través de la capa de detección. El material poroso resulta ventajoso de utilizar ya que proporciona una gran superficie con respecto a la relación de volumen para la adsorción de gas. Como resultado, el cambio de la condición de la LSPR se aumenta y se proporciona un detector de gas más eficaz.

40 Se ha hallado adicionalmente que cuando entra gas en el material poroso, el índice de refracción y/o el coeficiente de extinción del material poroso puede cambiar. Esto lleva a un cambio detectable en la condición de la LSPR de los detectores plasmónicos de la capa de detector. Además, las propiedades ópticas del material poroso pueden no solo cambiar por la presencia de gases, sino que también pueden cambiar debido al gas que reacciona con o que está siendo adsorbido en el material poroso.

45 El material poroso puede seleccionarse de un grupo de materiales porosos que consisten en materiales macroporosos, mesoporosos, microporosos y porosos híbridos.

50 Los materiales porosos pueden clasificarse en varias categorías dependiendo del tamaño de poro promedio del material poroso. De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), por ejemplo, en Pure Appl. Chem., Vol. 73, N.º 2, págs. 381-394, 2001, los materiales microporosos deben entenderse como materiales que tienen diámetros de poro inferiores a 2 nm y materiales macroporosos que tienen diámetros de poro superiores a 50 nm. La categoría de mesoporoso se sitúa, de este modo, entre las categorías de microporoso y macroporoso.

55 Los materiales porosos híbridos deben entenderse, además, como materiales híbridos orgánicos-inorgánicos mesoporosos caracterizados por grandes zonas de superficie específicas y tamaños de poro normalmente entre 2 nm y 15 nm, que se han obtenido mediante el acoplamiento de componentes inorgánicos y orgánicos. En otras palabras, los materiales porosos híbridos derivan de la reacción entre especies orgánicas e inorgánicas con el fin de

construir armazones tridimensionales.

El experto en la técnica comprende que las categorías de los materiales porosos proporcionadas anteriormente no deben entenderse como definiciones estrictas. Por ejemplo, en otras definiciones de las distintas categorías, los tamaños de partícula que dividen los materiales porosos en las distintas categorías pueden variar.

Por ejemplo, el material poroso puede caracterizarse como un material nanoporoso. Los materiales nanoporosos se definen a menudo como materiales porosos que tienen tamaños de poro de aproximadamente 100 nanómetros o inferiores, hasta aproximadamente 1 nanómetro, y pueden comprender armazones orgánicos y/o inorgánicos que soportan una estructura porosa. De este modo, de acuerdo con esta definición, un material nanoporoso puede pertenecer a al menos una de las categorías de los materiales macroporosos, mesoporosos, microporosos y porosos híbridos.

Debe destacarse que el material poroso también puede tener tamaños de poro superiores a 1 micrómetro.

Al seleccionar un material poroso que procede de las categorías desveladas de materiales porosos puede ser posible adaptar la adsorción y penetración de gases en y a través de la capa de detección. Puede obtenerse, de este modo, una selectividad mejorada del detector de gas.

El material permeable al gas puede comprender un polímero. El polímero puede ser un material no poroso que, sin embargo, cuando entra en contacto con un gas, cambia su estructura material y/o composición de modo que el polímero se vuelve permeable al gas. El gas puede, por lo tanto, penetrar a través de la capa de detección que comprende el polímero. Distintos polímeros son permeables a distintos gases. Esto resulta ventajoso ya que se puede obtener una selectividad de gas mejorada del detector de gas.

El gas puede comprender un gas seleccionado de un grupo que consiste en óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, oxígeno, ozono, nitrógeno, hidrógeno, vapor de agua, óxidos de azufre, hidrocarburos, amoníaco, etano y halógenos.

De este modo, se puede proporcionar un detector de gas más versátil. Debe destacarse que el gas puede comprender una composición de distintos gases. El nombre dado de un gas desvelado anteriormente debe interpretarse en su sentido más amplio. Los óxidos de carbono deben, por ejemplo, entenderse que comprenden monóxido de carbono, dióxido de carbono y óxidos de nitrógeno, óxido de dinitrógeno, óxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno, etc.

La modificación de la condición de resonancia de plasmón superficial localizada puede dar como resultado un cambio de al menos uno de un desplazamiento espectral de frecuencia de resonancia, un desplazamiento de amplitud de sección transversal óptica y un cambio de amortiguamiento de la condición de resonancia de plasmón superficial localizada.

Esto resulta beneficioso ya que se puede proporcionar una detección sensible y eficaz de un cambio de la condición de la LSPR, por ejemplo, mediante técnicas de caracterización óptica convencionales.

El detector plasmónico puede ser un disco, una varilla, un alambre, una elipse, un polígono, un triángulo, una esfera, un cubo, una estrella, un hueco en película de metal fina, una nanoenvoltura, una partícula de núcleo-envoltura, un nanoarroz o un nanoanillo.

Los detectores plasmónicos pueden comprender un semiconductor y/o un metal. Se entiende que el semiconductor debe comprender una pluralidad de portadores de carga libres, es decir, electrones y/o huecos de modo que el detector plasmónico de semiconductor puede proporcionar una condición de LSPR. Esto puede conseguirse, por ejemplo, dopando el semiconductor.

El material semiconductor puede comprender, por ejemplo, silicio, germanio, carbono y/o materiales semiconductores III-V. Todos estos son materiales conocidos en la ciencia de materiales y la tecnología de semiconductores, lo cual facilita la fabricación del detector de gas ya que se pueden utilizar, por ejemplo, técnicas de crecimiento epitaxial y de procesamiento estándar.

El metal puede seleccionarse, adicionalmente, de un grupo que consiste en Ag, Au, Cu, Al, Mg, Ni, Pd y Pt, o aleaciones que comprende al menos un metal seleccionado del grupo. Estos materiales son conocidos por proporcionar LSPR en los intervalos de longitud de onda ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR) del espectro electromagnético. De este modo, se pueden utilizar técnicas ópticas estándar para excitar y detectar las LSPR de los detectores plasmónicos.

Las propiedades ópticas del detector de gas pueden cambiarse variando, de acuerdo con los materiales desvelados, las formas y/o dimensiones de los detectores plasmónicos indicados anteriormente. De este modo, la condición de LSPR puede ajustarse de modo que la longitud de onda óptica específica para la cual se produce la LSPR se proporciona en un intervalo de longitud de onda deseado.

La capa de separación puede comprender un material seleccionado de un grupo de materiales que comprenden un óxido de metal, un carburo de metal o un nitruro de metal; un óxido semiconductor o un nitruro semiconductor o un carburo semiconductor; un aislante y un polímero. Una ventaja de la presente invención es su versatilidad, puesto que puede aplicarse básicamente cualquier material de muestra y forma de material de muestra sobre la capa de separación que está protegiendo el detector plasmónico de gases dentro de la capa de detección.

El detector de gas puede comprender adicionalmente una pluralidad de detectores plasmónicos, lo cual puede aumentar la fiabilidad y selectividad del detector de gas.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un sistema de detección de gas. El sistema de detección de gas comprende un detector de gas de acuerdo con el primer aspecto de la invención, una fuente de radiación electromagnética para iluminar el detector de gas; y un detector para detectar radiación electromagnética que se está dispersando y/o reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas, una unidad de procesamiento dispuesta para determinar cambios en la radiación electromagnética dispersada y/o reflejada y/o transmitida provocada por un cambio en la condición de resonancia de plasmón superficial localizada cuando la capa de detección se expone a un gas.

El sistema de detección de gas puede, por lo tanto, aprovecharse de la fiabilidad y robustez del detector de gas cuando se detecta gas. Un sistema eficaz para controlar la LSPR y los cambios en la LSPR se proporciona además detectando radiación electromagnética que se está dispersando y/o reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas. El sistema de detección de gas puede ofrecer, además, la detección de gas en tiempo real remota utilizando, por ejemplo, técnicas de caracterización óptica convencionales tales como mediciones de transmisión y/o reflexión.

El sistema de detección de gas puede comprender, además, un detector de temperatura y/o presión. Esto resulta ventajoso ya que se pueden utilizar mediciones independientes de la temperatura y/o la presión para obtener información adicional sobre los procesos tales como adsorción, desorción, oxidación y reacciones catalíticas que se producen dentro del detector y/o en el entorno en el que se está utilizando el sistema de detección de gas.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método para detectar la presencia de un gas. El método comprende iluminar un detector de gas de acuerdo con el primer aspecto de la invención con radiación electromagnética que procede de una fuente de radiación electromagnética; detectar, a través de un detector de radiación electromagnética, radiación electromagnética que se está dispersando y/o reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas; analizar, mediante una unidad de procesamiento, los cambios en la radiación electromagnética dispersada y/o reflejada y/o transmitida provocada por una modificación de la condición de resonancia de plasmón superficial localizada cuando la capa de detección se expone al gas.

En general, las características de los aspectos de la invención proporcionan ventajas similares a las descritas anteriormente en relación con el aspecto anterior de la invención.

Características adicionales de, y ventajas con, la presente invención, resultarán evidentes cuando se estudien las reivindicaciones adjuntas, así como la siguiente descripción. El experto en la materia comprenderá que se pueden combinar distintas características de la presente invención para crear realizaciones distintas a las descritas a continuación, sin alejarse del alcance de la presente invención.

#### Breve descripción de los dibujos

Este y otros aspectos de la presente invención se describirán a continuación con más detalle, haciendo referencia a los dibujos adjuntos que muestran realizaciones de la invención. Las figuras no deben considerarse limitantes para la invención a la realización específica; en su lugar, se usan para explicar y comprender la invención.

La FIG. 1 es una vista lateral esquemática de un detector de gas de acuerdo con una realización de la invención.

Las FIG. 2a-c son vistas superiores esquemáticas de detectores de gas de acuerdo con distintas realizaciones de la invención.

La FIG. 3 es una vista lateral esquemática de un detector de gas de acuerdo con una realización de la invención.

La FIG. 4 es una vista lateral esquemática de un detector de gas de acuerdo con una realización de la invención.

La FIG. 5 es una vista lateral esquemática de un detector de gas de acuerdo con una realización de la invención.

La FIG. 6 es una vista esquemática de un sistema de detección de gas de acuerdo con una realización de la invención.

5 Las FIG. 7a y 7b ilustran la detección de gas utilizando un detector de gas de acuerdo con una realización de la invención.

La FIG. 8 ilustra la detección de dióxido de carbono utilizando un detector de gas de acuerdo con una realización de la invención.

10 La FIG. 9 es un diagrama de flujo esquemático que muestra un método para detectar la presencia de un gas de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada

15 La presente invención se describirá ahora más completamente en lo sucesivo en el presente documento haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que se muestran realizaciones actualmente preferentes de la invención. Esta invención puede, sin embargo, representarse en muchas formas distintas y no debe interpretarse como limitada a las realizaciones indicadas en el presente documento; sino más bien, estas realizaciones se proporcionan para su rigor y exhaustividad y para transmitir completamente el alcance de la invención al experto en la materia.

20 La idea básica de la presente invención es proporcionar un detector de gas, que utiliza un detector plasmónico para detectar gas en una capa de detección que comprende un material permeable al gas. El detector plasmónico muestra, cuando se ilumina con radiación electromagnética, tal como luz visible o visible cercana, una condición de resonancia de plasmón superficial localizada, LSPR. Se detecta gas dentro del material permeable al gas detectando cambios en la condición de la LSPR. Un cambio de la LSPR es un resultado del entorno local del detector plasmónico que se ve cambiado o que la forma y/o estructura del detector plasmónico mismo se ve cambiada por la presencia de gas. De acuerdo con la invención, se proporciona una capa de separación y se dispone para separar el detector plasmónico del gas presente en la capa de detección. Por consiguiente, se proporciona un detector más fiable y robusto. Adaptando el tamaño, la forma y el material del detector plasmónico, así como la capa de separación, se puede ajustar adicionalmente la condición de la LSPR de modo que se proporciona un detector gas más eficaz tal como se describe con más detalle a continuación.

25 A continuación, se describirá el detector de gas 10 de acuerdo con una realización de la presente invención haciendo referencia a la figura 1. La Figura 1 muestra un detector de gas 10, que comprende una capa de detector 100 con una pluralidad de detectores plasmónicos 102, una capa de separación 104 y una capa de detección 106. El detector de gas 10 se dispone adicionalmente sobre un sustrato 108. El sustrato 108 proporciona una sencilla manipulación del detector 10 de gas. De acuerdo con esta realización, los detectores plasmónicos 102 son nanodiscos de oro que tienen un diámetro de 110 nm y un grosor de 20 nm. Además, la capa de separación 104 está fabricada con dióxido de titanio TiO<sub>2</sub> compacto, mientras que la capa de detección 106 comprende TiO<sub>2</sub> dispersado poroso. El sustrato 108 está fabricado con vidrio de cal sodada transparente. Estos materiales se escogen para proporcionar un detector de gas 10 eficaz que comprende detectores plasmónicos 102 que tienen condiciones de LSPR de modo que sus resonancias se producen en las regiones visible o visible cercana del espectro electromagnético. Cabe destacar que esta es una realización de la presente invención. A continuación, se ilustrarán otras ventajas de las realizaciones de la presente invención.

30 El detector de gas 10 puede fabricarse disponiendo los detectores plasmónicos 102 sobre portaobjetos de vidrio de cal sodada, por ejemplo, mediante técnicas de litografía coloidal de hueco-máscara o de litografía por haz de electrones. La capa de TiO<sub>2</sub> compacta tiene un grosor de 12 nm y se depositó sobre la parte superior de los nanodiscos de oro mediante el uso de pulverización catódica desde una diana de Ti, utilizando, por ejemplo, un sistema de pulverización catódica de FHR MS150. La capa de detección 106 porosa de TiO<sub>2</sub> se dispuso sobre la parte superior del detector plasmónico 102 mediante serigrafía de una pasta de TiO<sub>2</sub> coloidal sobre la capa de TiO<sub>2</sub> compacta, es decir, la capa de separación 104. El detector de gas 10 se sinterizó, posteriormente, junto con el sustrato 108 a 500 °C durante 1 h en aire, lo cual da como resultado que la capa de TiO<sub>2</sub> de la capa de detección 106 alcance un grosor de aproximadamente 10 micrómetros. La estructura porosa de la capa 106 de TiO<sub>2</sub> porosa fabricada tiene adicionalmente un tamaño de partícula promedio de 20 nm, un tamaño de poro promedio de 23 nm y una porosidad del 69 %. De este modo, la capa de TiO<sub>2</sub> porosa es permeable a gases tales como óxidos de carbono, por ejemplo, CO<sub>2</sub> o CO y óxidos de nitrógeno, por ejemplo, NO<sub>x</sub>.

35 De acuerdo con otras realizaciones el tamaño de poro promedio y la porosidad pueden ser distintos de los valores anteriormente dados. En algunas aplicaciones puede resultar ventajoso, por ejemplo, aumentar la superficie interna del material poroso para permitir que se adsorba o absorba una cantidad más grande de gas dentro del material poroso. Esto puede lograrse, por ejemplo, reduciendo el tamaño de poro del material poroso. Al reducir el tamaño del poro, se puede obtener un tiempo de respuesta más lento del detector de gas ya que el tiempo que tarda el gas en penetrar el material poroso puede verse aumentado. Esto resulta beneficioso cuando, por ejemplo, se adquiere información sobre la tasa de difusión de gas dentro del material poroso.

Al aumentar el tamaño de poro del material poroso se puede obtener un tiempo de respuesta más rápido del detector de gas.

5 La capa de TiO<sub>2</sub> de la capa de separación 104 está hecha compacta de modo que el gas no puede penetrar la capa de separación 104. Los detectores plasmónicos 102 se protegen, por lo tanto, de estar en contacto físico con el gas. El grosor de la capa de separación 104 se hace, sin embargo, lo suficientemente fino de modo que los detectores plasmónicos 102 puedan detectar la presencia de gas en la capa de detección 106. En otras palabras, los campos electromagnéticos (EM) locales, que pertenecen a los detectores plasmónicos excitados, se extienden al menos  
10 unas cuantas decenas de nanómetros hacia la capa de detección 106 de modo que un cambio de las propiedades de material de la capa de detección 106 afecta a la condición de la LSPR de los detectores plasmónicos 102. La presencia del gas en la capa de detección 106 puede detectarse, por lo tanto, por los detectores plasmónicos 102, por ejemplo, mediante medios ópticos tal como se describirá a continuación.

15 La capa de separación 104 descrita anteriormente puede, en otras realizaciones, ser un «*revestimiento*» con un grosor de unos pocos nanómetros a unas cuantas decenas de nanómetros de los detectores plasmónicos 102, el cual protege los detectores plasmónicos 102 de reaccionar directamente con su entorno, es decir, el entorno en el que se utiliza el detector de gas, pero también de gases dentro de la capa de detección 106. La remodelación estructural y/u otras reacciones tales como oxidación o corrosión de los detectores plasmónicos 102 puede, por  
20 consiguiente, mitigarse. Esto resulta ventajoso ya que las variaciones en la forma y/o tamaño de los detectores plasmónicos 102 pueden cambiar la condición de la LSPR de los detectores plasmónicos 102. De este modo, se puede proporcionar un detector de gas 100 más fiable y robusto.

De acuerdo con otras realizaciones de la invención, la capa de separación puede tener un grosor en el intervalo de  
25 0,5 a 150 nanómetros.

Cabe destacar que, en otros ejemplos que no se reivindican, la capa de separación solo puede proteger los detectores plasmónicos de entrar en contacto directo con la capa de detección. La capa de separación puede, de este modo, permitir que al menos un gas entre en contacto directo con los detectores plasmónicos. Esto puede  
30 lograrse, por ejemplo, proporcionando una capa de separación que sea permeable al gas al al menos un gas. De este modo, se puede obtener un detector de gas con selectividad aumentada tal como se ilustrará a continuación.

La capa de separación puede comprender un material seleccionado de un grupo de materiales que comprenden óxidos de metales tales como aluminio, magnesio, tántalo, berilio, bario, cerio; nitruros de metales tales como titanio,  
35 aluminio; carburos de metales tales como tungsteno, titanio; sulfuros de metales tales como molibdeno y óxidos adicionales de semiconductores tales como silicio y germanio; carburos de semiconductores tales como silicio y nitruros de semiconductores tales como silicio y arseniuro de galio, así como polímeros tales como poli(hidrogenmetilsiloxano) PHMS, poli(dimetilsiloxano) PDMS o poli(metilmetacrilato) PMMA.

40 La capa de separación puede utilizarse adicionalmente para proporcionar una química de superficie deseada de modo que la fabricación del detector de gas se hace más eficaz. La capa de separación puede proporcionarse con distintas funcionalidades relacionadas con el uso particular del detector de gas y la capa de detección de gas particular empleada en el detector de gas. Por ejemplo, puede ser deseable proporcionar una funcionalidad de superficie, es decir, química de superficie, de la capa de separación, de modo que el material permeable al gas de la  
45 capa de detección esté bien unido a la capa de separación y no se suelte durante el funcionamiento del detector de gas.

De acuerdo con una realización de la presente invención, la capa de separación puede comprender una pluralidad de capas, por ejemplo, una capa que proporciona impermeabilidad a un gas y una que proporciona buena unión a la  
50 capa de detección.

Los polímeros de PHMS que se pueden revestirse fácilmente por centrifugado en capas muy finas son ejemplos de materiales que resultan ventajosos para usar como capa de separación. Sin embargo, el PHMS es permeable a muchos gases, pero al calentar tal capa de PHMS a aproximadamente 300 °C o al oxidar con plasma la superficie del PHMS, se forma una capa de SiO<sub>2</sub> mediante oxidación sobre la capa de PHMS de modo que la capa de PHMS  
55 se puede volver impermeable a los gases.

El material poroso de la capa de detección puede comprender materiales seleccionados de un grupo que consiste en óxidos de niobio, tántalo, titanio, silicio, circonio, cerio y estaño; armazones metal orgánicos (MOF); zeolitas;  
60 materiales porosos híbridos y materiales impregnados con aminas. Los materiales porosos pueden tener una estructura de material desordenada y/u ordenada.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material poroso puede comprender una pluralidad de partículas, que pueden ser del mismo material, tamaño o forma, o pueden diferir. El material poroso puede comprender partículas que tienen, por ejemplo, 100 nanómetros de diámetro o más grandes que están compactadas  
65 juntas, así como partículas que son más pequeñas de modo que pueden disponerse en espacios intersticiales de

partículas compactadas. Por consiguiente, las partículas más pequeñas reducen los tamaños de poro del material poroso. Al añadir partículas aún más pequeñas se pueden formar poros incluso más pequeños. Por lo tanto, puede formarse un material poroso en el que la porosidad puede cambiarse al cambiar los tamaños de las partículas. Mediante tales disposiciones, la porosidad del material poroso puede reducirse sucesivamente, aunque sin perder permeabilidad. El área de superficie del material poroso puede aumentarse adicionalmente, lo cual puede aumentar la adsorción de gas del material poroso. De este modo, puede aumentarse la sensibilidad del detector de gas. El uso de pequeños poros puede resultar ventajoso adicionalmente ya que facilita la prevención de la penetración de moléculas de gas más grandes a través del material poroso. En otras palabras, solo se detectan moléculas de gas más pequeñas mediante tal detector de gas ya que solo las moléculas de gas más pequeñas pueden llegar lo suficientemente cerca, normalmente en el orden de 100 nm, a los detectores plasmónicos.

El gas comprende un gas seleccionado de un grupo que consiste en óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, oxígeno, ozono, nitrógeno, hidrógeno, vapor de agua, óxidos de azufre, hidrocarburos, amoníaco, etano y halógenos. Un experto en la técnica debe comprender que se pueden detectar también otros gases y mezclas de gases.

De acuerdo con otras realizaciones, los detectores plasmónicos pueden tener dimensiones en el intervalo de 5-500 nm en una dirección paralela a la superficie de las capas del detector de gas 100. La altura de los detectores puede variarse también en el intervalo de 5-100 nm.

Los detectores plasmónicos pueden, de acuerdo con otras realizaciones, tener la forma de una varilla, un alambre, una elipse, un polígono, un triángulo, una esfera, un cubo, una estrella, un hueco en película de metal fina, una nanoenvoltura, una partícula de núcleo-envoltura, un nanoarroz o un nanoanillo.

Los detectores plasmónicos pueden comprender un semiconductor y/o un metal. Se entiende que el semiconductor comprende una pluralidad de portadores de carga libres, es decir, electrones y/o huecos de modo que el detector plasmónico de bases de semiconductor puede proporcionar una condición de LSPR. Esto puede conseguirse, por ejemplo, dopando el semiconductor. El material de semiconductor puede comprender, por ejemplo, silicio, carbono y/o materiales semiconductores III-V. Todos estos son materiales conocidos en la ciencia de materiales y la tecnología de semiconductores, lo cual facilita la fabricación del detector de gas ya que se pueden utilizar, por ejemplo, técnicas de crecimiento epitaxial y de procesamiento estándar.

El metal puede seleccionarse, adicionalmente, de un grupo que consiste en Ag, Cu, Al, Mg, Ni, Pd y Pt, o aleaciones que comprenden al menos un metal seleccionado del grupo. Estos materiales son conocidos por proporcionar LSPR en los intervalos de longitud de onda ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR) del espectro electromagnético. De este modo, se pueden utilizar técnicas ópticas estándar para excitar y detectar las LSPR de los detectores plasmónicos, lo cual simplifica la detección de cambios en la condición de la LSPR provocada por el gas presente en la capa de detección.

El experto en la técnica debe entender que también se pueden emplear otros metales que proporcionen LSPR.

El experto en la técnica entiende además que las propiedades electromagnéticas del detector de gas pueden cambiarse variando, de acuerdo con los materiales desvelados, las formas y/o dimensiones de los detectores plasmónicos indicados anteriormente. De este modo, la condición de LSPR puede ajustarse de modo que la longitud de onda óptica específica para la cual se produce la LSPR se proporciona en un intervalo de longitud de onda deseado.

Para este fin, el detector de gas puede comprender una pluralidad de detectores plasmónicos de distintos materiales y que tiene distintas formas y/o dimensiones.

Las figuras 2a, 2b y 2c muestran vistas superiores de detectores de gas 20, 21, 22 que comprenden una pluralidad de detectores plasmónicos 102 dispuestos en las matrices 200, 202 y 204, respectivamente. La capa de detección y la capa de separación de los detectores de gas 20, 21, 22, por motivos de claridad, no se muestran en estas figuras. Al proporcionar una pluralidad de detectores plasmónicos 102 se puede calcular el promedio de inhomogeneidades en, por ejemplo, el tamaño y la forma de detectores plasmónicos 102 individuales. Como resultado, se puede obtener un promedio o condición de LSPR eficaz de las matrices 200, 202, 204 de los detectores plasmónicos 102. Al medir los cambios con respecto a la condición de LSPR promedio, se puede obtener un detector de gas más fiable. La matriz 200 de detectores plasmónicos 102 puede proporcionar, además, un área más grande para detectar gas. De este modo, se puede proporcionar un detector de gas más eficaz.

En la figura 2b, se muestra una matriz 202 de detectores plasmónicos 102. La matriz 202 comprende una pluralidad de detectores plasmónicos 102 que son del tipo A y B. Los detectores plasmónicos 102 de tipo A y tipo B se ilustran como que tienen distintos diámetros que dan como resultado que las condiciones de la LSPR de los respectivos detectores plasmónicos 102 se desplacen en longitud de onda. Por consiguiente, se proporcionan dos canales distintos para medir la presencia de gas, lo cual mejora la fiabilidad y sensibilidad del detector de gas.

De acuerdo con otras realizaciones, los detectores plasmónicos de tipo A y tipo B pueden diferir por otros

parámetros tales como forma, tamaño y/o material, lo cual puede alterar la condición de la LSPR de los respectivos detectores plasmónicos 102.

La Figura 2c muestra una matriz 204 de detectores plasmónicos 102 en la que la separación entre los detectores plasmónicos 102 se hace lo suficientemente pequeña de modo que los detectores plasmónicos 102 estén electromagnéticamente acoplados. Se proporciona, por consiguiente, un hueco 205 en el que el acoplamiento puede aumentar el campo electromagnético local. Puede mejorarse, por consiguiente, la sensibilidad del detector de gas. El acoplamiento del detector plasmónico puede desplazar adicionalmente la LSPR de los detectores plasmónicos 102 proporcionando un medio adicional para desplazar o ajustar las condiciones de la LSPR.

El detector de gas puede, de acuerdo con otras realizaciones de la presente invención, comprender matrices de detectores plasmónicos en las que los detectores plasmónicos se disponen aleatoriamente y/o en patrones distintos a los desvelados anteriormente. Las matrices pueden comprender detectores plasmónicos con materiales, tamaños y/o formas distintas. Al cambiar la matriz de los detectores plasmónicos, por ejemplo, el tamaño y/o la inclinación de las matrices, se puede desplazar la posición espectral de las LSPR. En otras palabras, las condiciones de LSPR se seleccionan de modo que las resonancias cubren un intervalo de longitud de onda de interés. De este modo, cuando se expone al gas, la condición de resonancia de una matriz de detectores plasmónicos cambia debido al aumento o a la disminución del índice de refracción o cambia la sección transversal de extinción del material de detección.

La Figura 3 ilustra una vista lateral de un detector de gas 30 de acuerdo con una realización de la presente invención. El detector de gas 30 comprende una pluralidad de detectores plasmónicos 102, denominados  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ , en una capa de detector 100. La capa de separación 104 comprende una capa homogénea, que protege los detectores plasmónicos 102. Sobre la parte superior de la capa de separación 104, se dispone una capa de detección 306. La capa de detección 306 varía en grosor tal como se ilustra mediante los grosores  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$ . El detector de gas 30 puede proporcionar, por lo tanto, información que pertenece a la cantidad de gas presente en el detector de gas. Esto puede conseguirse controlando los cambios con respecto a las LSPR de los respectivos detectores plasmónicos  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$ . El detector plasmónico  $P_1$  asociado a la parte más fina de la capa de detección, es decir, que tiene un grosor  $t_1$ , puede ser el primer detector plasmónico 102 en detectar la presencia de gas y también el primer detector plasmónico en saturarse o ponerse en equilibrio de adsorción-desorción con el gas. La disposición desvelada en la figura 3 puede, por ejemplo, utilizarse para proporcionar una indicación temprana de la presencia de un gas en un medio de almacenamiento de gas. La disposición resulta ventajosa adicionalmente ya que se puede obtener información sobre la evolución temporal de la adsorción de gas en el material de detección registrando individualmente las LSPR de los detectores plasmónicos  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$  frente al tiempo. De igual modo, si se retira el gas que se está detectando de la capa de detección 306, y si la adsorción es reversible, también se puede obtener información sobre la liberación (desorción) del gas.

Los grosores  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$  pueden tener 0,1 micrómetros, 1 micrómetro y 10 micrómetros respectivamente, de acuerdo con una realización de la presente invención. También se pueden emplear otros grosores. Los materiales del detector de gas 30 pueden escogerse a partir de las selecciones de materiales descritos en relación con el detector de gas 10.

De acuerdo con otras realizaciones de la presente invención, los detectores plasmónicos  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$  pueden comprender distintos materiales y/o tener distintos tamaños y formas de modo que se desplazan sus LSPR, por ejemplo, en longitud de onda, con respecto a unas de otras de modo que el control de los detectores plasmónicos 102 individuales se simplifica.

La capa de separación puede comprender una capa discontinua. Un ejemplo de tal detector de gas se ilustra en la figura 4. En la figura 4, se muestra un detector de gas 40 que comprende una pluralidad 402 de detectores plasmónicos 102, denominados de  $P_1$  a  $P_6$ . La capa de separación 404 se dispone solo en una proximidad de la pluralidad 402 de detectores plasmónicos 102 de modo que cada uno de los detectores plasmónicos 102 está protegido. La pluralidad 402 de detectores plasmónicos 102 se dispone en dos capas sobre la parte superior de unos y otros a una distancia establecida por el grosor  $t$  de una primera capa de detección 406 dispuesta entre las dos capas de detectores plasmónicos 102.

Para simplificar el control de los detectores plasmónicos 102 dentro de las dos capas, los detectores plasmónicos  $P_1$  a  $P_3$ , pueden tener preferentemente LSPR que son distintas espectralmente con respecto a los detectores plasmónicos  $P_4$  a  $P_6$ .

Cabe destacar, sin embargo, que la pluralidad 402 de detectores plasmónicos 102 puede tener, de acuerdo con otra realización, LSPR similares. Los detectores plasmónicos pueden, sin embargo, controlarse individualmente mediante, por ejemplo, técnicas de formación de imágenes espacialmente resueltas según se separan espacialmente.

Se dispone una segunda capa de detección 408 en la parte superior de los detectores plasmónicos  $P_4$  a  $P_6$ .

Puede penetrar gas tanto en la primera 406 como en la segunda 408 capas de detección como resultado de que la

capa de separación 404 es una capa discontinua. El detector de gas 40 puede, por lo tanto, proporcionar información sobre la presencia de gas en la primera 406 y/o la segunda 408 capas de detección. Al utilizar el detector de gas 40, se puede describir la cantidad de gas que hay presente en las capas de detección 406, 408 mediante el detector de gas 40. En otras palabras, el detector de gas 40 proporciona información de altura y profundidad relacionada con la presencia de gas en las capas de detección 406, 408. La información de altura y profundidad puede, a su vez, referirse a distintos tiempos. Como ejemplo, los detectores plasmónicos P<sub>4</sub> a P<sub>6</sub> pueden detectar la presencia de gas de forma más temprana que los detectores plasmónicos P<sub>1</sub> a P<sub>3</sub> situados a más profundidad. La disposición desvelada en la figura 4 puede, por lo tanto, emplearse, por ejemplo, para proporcionar información sobre la cantidad de gas presente en un medio de almacenamiento de gas como función de distancia dentro del medio de almacenamiento de gas y/o en distintos tiempos.

Ahora, haciendo referencia a la figura 5, el detector de gas 50 puede, de acuerdo con una realización de la presente invención, comprender una pluralidad de capas de detección 506. La pluralidad de capas de detección 506 comprende distintos materiales 508, 510, 512 permeables al gas. Los distintos materiales pueden ser distintos materiales porosos seleccionados a partir de las categorías desveladas de materiales porosos o comprender distintos polímeros. Mediante el uso de distintos materiales 508, 510, 512 permeables al gas, la adsorción y penetración de gases puede ser distinta dentro de distintas regiones dentro de la pluralidad de la capa de detección 506. El detector de gas 50 puede, por lo tanto, entenderse como un detector de gas de multiplexación. En otras palabras, se conciben distintas regiones del detector de gas 50 para detectar distintos gases. Puede obtenerse, de este modo, una selectividad mejorada del detector de gas 50.

La pluralidad de capas de detección 506 puede, de acuerdo con otra realización de la invención, ser el mismo material permeable al gas, pero tener distintas porosidades. También puede obtenerse, de este modo, una selectividad mejorada de un detector de gas. Adicionalmente, una parte de la pluralidad de capas de detección puede, por ejemplo, comprender pequeños poros de modo que pueden penetrar pequeñas moléculas de gas, pero no las grandes, a través de la capa de detección. Puede obtenerse, de este modo, un aumento en la selectividad del detector de gas.

La figura 6 ilustra un sistema de detección de gas 600. El sistema de detección de gas 600 comprende un detector de gas 602, una fuente 604 de radiación electromagnética para iluminar el detector de gas 602; y un detector 606 para detectar radiación electromagnética que se está dispersando y/o reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas 602. El detector de gas 602 puede ser cualquiera de los detectores de gas desvelados anteriormente. Se proporciona adicionalmente una unidad de procesamiento 608. La unidad de procesamiento 608 puede utilizarse para determinar cambios en la luz dispersada y/o reflejada y/o transmitida provocada por un cambio en la condición de LSPR cuando la capa de detección de gas 610 se expone a un gas. El sistema de detección de gas 600 puede, por lo tanto, aprovecharse de la fiabilidad y robustez del detector de gas 602 cuando se detecta gas. Un sistema eficaz para controlar la LSPR y los cambios en la LSPR se proporciona además detectando radiación electromagnética que se está dispersando y/o reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas.

Cabe destacar que el sistema de detección de gas puede disponerse para controlar la menos una LSPR de un detector plasmónico y/o una pluralidad de detectores plasmónicos utilizando técnicas espectroscópicas y/o de formación de imágenes espacialmente y/o espectralmente resueltas.

El sistema de detección de gas puede comprender, además, un detector de temperatura y/o presión 612. Esto resulta ventajoso ya que se pueden utilizar mediciones independientes de la temperatura y/o la presión para obtener información adicional sobre los procesos tales como adsorción, desorción, oxidación y reacciones catalíticas que se producen dentro del detector y/o en el entorno en el que se está utilizando el sistema de detección de gas 600.

La fuente 604 de radiación electromagnética para iluminar el detector de gas 602 puede ser una fuente de iluminación de banda ancha tal como luz blanca que comprende radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de ultravioleta a infrarroja. Tal fuente de iluminación proporciona una excitación y un análisis espectroscópico eficaces de las LSPR del detector plasmónico 602. La fuente 604 de radiación electromagnética hace posible además usar componentes ópticos convencionales tales como lentes y espejos y permite una instrumentación más sencilla y menos costosa. Como ejemplo, se pueden emplear detectores de silicio estándar para detectar las LSPR y los cambios con respecto a las LSPR.

La fuente 604 de radiación electromagnética también puede proporcionar luz monocromática, que puede obtenerse utilizando una fuente de banda ancha y filtros ópticos o monocromadores, o un diodo emisor de luz de banda estrecha o un láser.

Las Figuras 7a y 7b ilustran esquemáticamente el modo en el que se detecta la presencia de un gas mediante el sistema de detección 600 desvelado en la figura 6. La Figura 7a ilustra el detector de gas 602 descrito anteriormente sin la presencia de un gas. Al utilizar el sistema de gas 600 se adquiere luz que es reflejada por y/o transmitida a través del detector de gas 602 mediante el detector 606. Se obtiene un espectro 700 de extinción que pertenece a la excitación de las LSPR de los detectores plasmónicos 102 mediante el uso de la unidad de procesamiento 608 y métodos convencionales para, por ejemplo, normalizar luz que procede de la fuente 604 de radiación

electromagnética.

El espectro 700 de extinción tiene rasgos característicos que derivan de la elección de detectores plasmónicos 102 y los materiales usados en el detector de gas 602. El espectro 700 de extinción puede describirse mediante parámetros tales como la longitud de onda central  $\lambda_0$ , y la intensidad máxima  $I_0$ , y la anchura completa a la mitad del máximo  $\gamma_0$  del espectro. La anchura completa a la mitad del máximo  $\gamma_0$  está relacionada, por ejemplo, con el amortiguamiento de la LSPR de los detectores plasmónicos 102. Los parámetros pueden determinarse mediante la unidad de procesamiento 600 analizando el espectro 700 de extinción.

La Figura 7b ilustra el mismo detector de gas 602 anterior pero ahora con la presencia de un gas 702 en la capa de detección 106. Como resultado de la presencia del gas se obtiene, en su lugar, un espectro 704 de extinción, tal como se ilustra en la figura 7b. En este ejemplo, el espectro 704 de extinción tiene una longitud de onda central  $\lambda_{gas}$ , y la intensidad máxima  $I_{gas}$ , así como la anchura completa a la mitad del máximo de  $\gamma_{gas}$  que difieren todos de aquellos del espectro 700. Al detectar al menos una de las diferencias entre los dos espectros 700 y 704 de extinción se detecta la presencia de gas. Un experto en la técnica entiende que se puede controlar en su lugar otro tipo de proceso óptico tal como dispersión y absorción para detectar el gas. Cabe destacar que en otras realizaciones solo puede haber presente uno de los cambios desvelados en las propiedades ópticas de los detectores plasmónicos, el cual puede corresponderse con un cambio de al menos uno de un desplazamiento espectral de frecuencia de resonancia, un desplazamiento de amplitud, es decir, un cambio en magnitud, de sección transversal óptica y un cambio de amortiguamiento de la condición de la LSPR.

La figura 8 ilustra la detección de dióxido de carbono utilizando un sistema de gas de acuerdo con la presente invención. Se llevó a cabo una medición de captura de dióxido de carbono utilizando una capa de detección de dióxido de titanio poroso con un grosor micrométrico. Se llevó a cabo un número de ciclos de carga-descarga a varias presiones y temperaturas parciales de dióxido de carbono. La adsorción (desorción) de dióxido de carbono sobre el óxido de titanio se midió identificando un aumento (disminución) de la posición máxima  $\Delta\lambda_p$  de una LSPR que procede del detector de gas empleado. A partir de los resultados que se muestran en la figura 8 una relación negativa distintiva de dióxido de carbono adsorbido con temperatura aumentada. También se llevó a cabo un análisis cinético de adsorción-desorción de Langmuir de primer orden para obtener la energía de unión/desorción  $E_{des}$  del sistema de 0,1271 eV, véase recuadro en la figura 8. Este valor entra dentro del valor calculado por DFT para la unión de  $CO_2$  sobre dióxido de titanio que muestra la fiabilidad del sistema de detección de gas. Otro modo de medir la energía de unión, que se usó con un resultado similar, fue medir el desplazamiento de LSPR total como una función de la temperatura del detector y la concentración del gas (presión parcial), es decir, utilizar las denominadas coberturas de equilibrio de adsorción-desorción para calcular la energía de unión/desorción.

A continuación, se analizará la detección de gas de hidrógeno. Tal como se ha descrito anteriormente, un detector de gas no de acuerdo con la presente invención puede comprender una capa de separación que está dispuesta para proteger únicamente un detector plasmónico de que entre en contacto directo con la capa de detección, es decir, la capa de separación permite que al menos un gas entre en contacto directo con el detector plasmónico. Puede lograrse, de este modo, una selectividad aumentada del detector de gas. La capa de separación puede ser, por lo tanto, permeable al gas al al menos un gas.

El detector plasmónico del detector de gas puede comprender una aleación que comprende Au y Pd. El detector plasmónico puede estar formado apilando una capa de Au y una capa de Pd utilizando, por ejemplo, litografía coloidal de hueco-máscara, y recociendo las capas apiladas de Au y Pd de modo que se forma una aleación de PdAu. El recocido fomenta el mezclado y al menos una aleación parcial entre el Au y el Pd que procede de las respectivas capas apiladas. La mezcla de Pd y Au resulta ventajosa para detectar gas de hidrógeno. Esto se debe a que el Pd absorbe hidrógeno de modo que se consigue una captación de hidrógeno mejorada en el detector plasmónico dando como resultado al menos un cambio de la condición de LSPR para el detector plasmónico. Para un detector plasmónico que contiene Pd, la frecuencia de resonancia para la condición de LSPR se desplaza normalmente linealmente con la concentración de hidrógeno dentro del Pd.

La presencia de Au en la aleación de PdAu aumenta la estabilidad del detector plasmónico en comparación con detectores plasmónicos que consisten en Pd. Por consiguiente, se obtiene un detector plasmónico más duradero introduciendo Au en el detector plasmónico.

Un contenido de Au aumentado en la aleación de PdAu reduce además la histéresis en el ciclo de carga/descarga para un detector plasmónico que comprende la aleación de PdAu. Por consiguiente, se puede obtener una sensibilidad y una fiabilidad mejoradas para detectar hidrógeno. La cinética de la captación de hidrógeno se mejora adicionalmente aumentando la cantidad de Au en la aleación de PdAu según se aumenta el tiempo de respuesta/recuperación del detector plasmónico. De este modo, se puede conseguir un detector de gas más rápido.

Preferentemente, la cantidad de Au en la aleación de  $Pd_{1-x}Au_x$  se encuentra en el intervalo del 15 al 35 %, es decir,  $x= 15 - 35$ .

La temperatura de recocido para recocer un detector plasmónico que comprende capas apiladas de Au y Pd puede

encontrarse en el intervalo de 200 °C a 600 °C. Preferentemente, el recocido se lleva a cabo durante 2 horas a una temperatura de aproximadamente 500 °C. Tal recocido consigue un entremezclado completo o casi completo del Au y Pd en el detector plasmónico.

5 El experto en la técnica comprende que se pueden utilizar otros metales para proporcionar detectores plasmónicos que comprenden una aleación de metal y que se pueden utilizar más de dos capas de metal para formar la aleación de metal.

10 La figura 9 ilustra un diagrama de flujo 900 que ilustra un método para detectar la presencia de un gas utilizando cualquiera de los detectores de gas desvelados. El método comprende iluminar 902 el detector de gas con radiación electromagnética que procede de una fuente de radiación electromagnética; detectar 904, a través de un detector de radiación electromagnética, radiación electromagnética que se está reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas y analizar 906, mediante una unidad de procesamiento, los cambios en la radiación electromagnética dispersada y/o reflejada y/o transmitida provocada por una modificación de la condición de resonancia de plasmón superficial localizada cuando la capa de detección se expone al gas.

15 En general, las características del método de acuerdo con la presente invención proporcionan ventajas similares a las analizadas anteriormente en relación con los detectores de gas y el sistema de detección de gas descrito anteriormente.

20 El experto en la técnica entiende que la presente invención no queda limitada de ningún modo a las realizaciones preferentes descritas anteriormente. Por el contrario, son posibles muchas modificaciones y variaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

25 Adicionalmente, se pueden entender y efectuar variaciones a las realizaciones desveladas por el experto que practique la invención reivindicada, a partir del estudio de los dibujos, la divulgación y las reivindicaciones adjuntas. Además, en los dibujos y memorias descriptivas, se han desvelado realizaciones preferentes y ejemplos de la invención y, aunque se emplean términos específicos, se usan en sentido genérico y descriptivo únicamente, y no con fines limitantes, estableciéndose el alcance de la invención en las siguientes reivindicaciones. En las  
30 reivindicaciones, el término «que comprende» no excluye otros elementos o etapas y el artículo indefinido «un, uno o una» no excluye una pluralidad.

**REIVINDICACIONES**

1. Un detector de gas indirecto que comprende,
  - 5 una capa de detector (100) que comprende un detector plasmónico (102) proporcionado para permitir, cuando se ilumina con radiación electromagnética, una condición de resonancia de plasmón superficial localizada,
  - 10 una capa de detección (106) que comprende un material permeable al gas que, cuando se expone a un gas, modifica la condición de resonancia de plasmón superficial localizada, y
  - 15 una capa de separación (104) dispuesta entre la capa de detector (100) y la capa de detección (106) de modo que el detector plasmónico (102) está separado del gas presente en la capa de detección (106),  
**caracterizado por que** la capa de separación es permeable a los gases.
2. Un detector de gas indirecto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material permeable al gas comprende un material poroso.
- 20 3. Un detector de gas indirecto de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el material poroso se selecciona de un grupo de materiales porosos que consisten en materiales macroporosos, mesoporosos, microporosos y porosos híbridos.
- 25 4. Un detector de gas indirecto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material permeable al gas comprende un polímero.
- 30 5. Un detector de gas indirecto de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el gas comprende un gas seleccionado de un grupo que consiste en óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno, oxígeno, ozono, nitrógeno, hidrógeno, vapor de agua, óxidos de azufre, hidrocarburos, amoníaco, etano y halógenos.
- 35 6. Un detector de gas indirecto de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la modificación de la condición de resonancia de plasmón superficial localizada da como resultado un cambio de al menos uno de una longitud de onda central, una intensidad máxima o anchura completa a la mitad del máximo de radiación electromagnética que se está dispersando y/o reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas indirecto, correspondiendo la radiación electromagnética a la excitación de la condición de resonancia de plasmón superficial localizada del detector plasmónico.
- 40 7. Un detector de gas indirecto de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el detector plasmónico es un disco, una varilla, un alambre, una elipse, un polígono, un triángulo, una esfera, un cubo, una estrella, un hueco en película de metal fina, una nanoenvoltura, una partícula de núcleo-envoltura, un nanoarroz o un nanoanillo.
- 45 8. Un detector de gas indirecto de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 7 en donde el detector plasmónico comprende un semiconductor y/o un metal.
- 50 9. Un detector de gas indirecto de acuerdo con la reivindicación 8 en donde el metal se selecciona de un grupo que consiste en Ag, Au, Cu, Al, Mg, Ni, Pd y Pt, o aleaciones que comprenden al menos un metal seleccionado del grupo.
- 55 10. Un detector de gas indirecto de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la capa de separación comprende un material seleccionado de un grupo de materiales que comprenden un óxido de metal, un carburo de metal o un nitruro de metal; un óxido semiconductor o un nitruro semiconductor o un carburo semiconductor; un aislante y un polímero.
- 60 11. Un detector de gas indirecto de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la capa de separación tiene un grosor en el intervalo de 0,5 a 150 nm.
- 65 12. Un detector de gas indirecto de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende adicionalmente una pluralidad de detectores plasmónicos.
13. Un detector de gas indirecto que comprende:
  - un detector de gas (602) indirecto de acuerdo con cualquiera una de las reivindicaciones 1 a 12;
  - una fuente (604) de radiación electromagnética para iluminar el detector de gas (602) indirecto; y

un detector (606) para detectar radiación electromagnética que se está dispersando y/o reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas (602) indirecto,

5 una unidad de procesamiento (608) dispuesta para determinar cambios en la radiación electromagnética dispersada y/o reflejada y/o transmitida provocada por un cambio en la condición de resonancia de plasmón superficial localizada cuando la capa de detección (610) se expone a un gas.

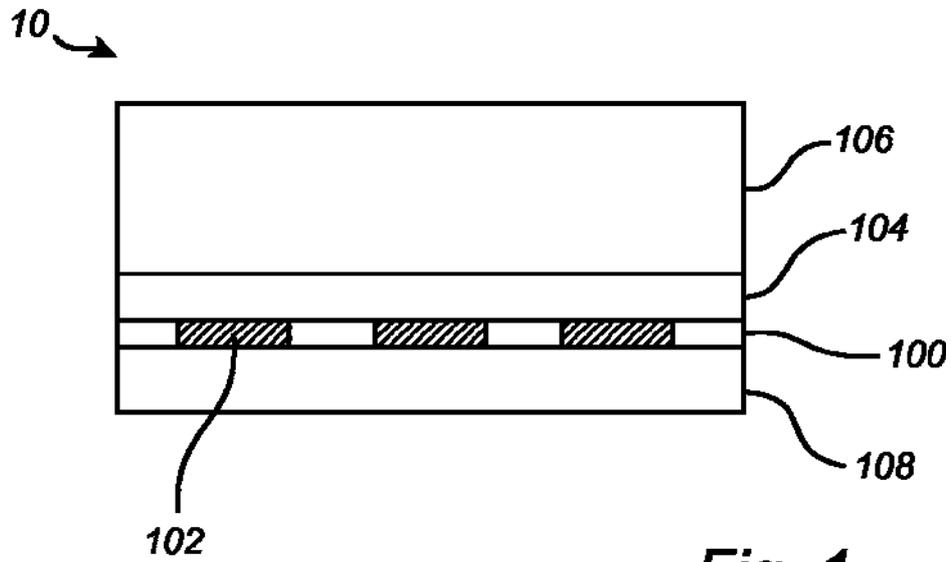
10 14. Un sistema de detección de gas indirecto de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende adicionalmente un detector de temperatura y/o presión (612).

15 15. Un método para detectar la presencia de un gas, que usa el detector de gas indirecto tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, comprendiendo el método (900):

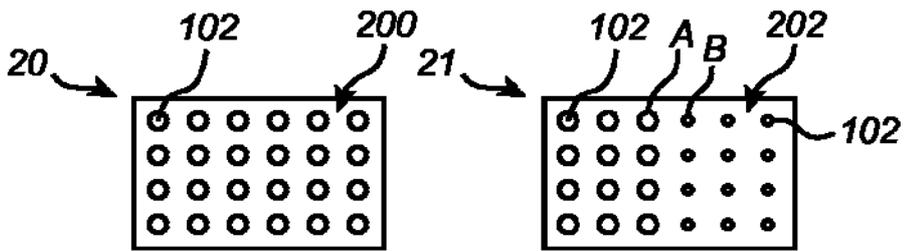
iluminar (902) el detector de gas indirecto con radiación electromagnética que procede de una fuente de radiación electromagnética;

20 detectar (904) a través de un detector de radiación electromagnética, radiación electromagnética que se está dispersando y/o reflejando por y/o transmitiendo a través del detector de gas indirecto,

analizar (906), mediante una unidad de procesamiento, cambios en la radiación electromagnética dispersada y/o reflejada y/o transmitida provocada por una modificación de la condición de resonancia de plasmón superficial localizada cuando la capa de detección se expone al gas.

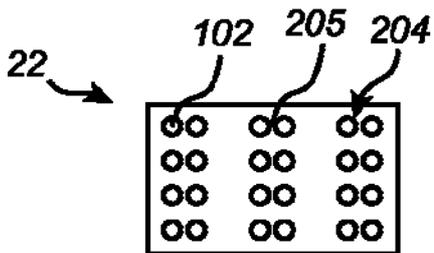


**Fig. 1**



**Fig. 2a**

**Fig. 2b**



**Fig. 2c**

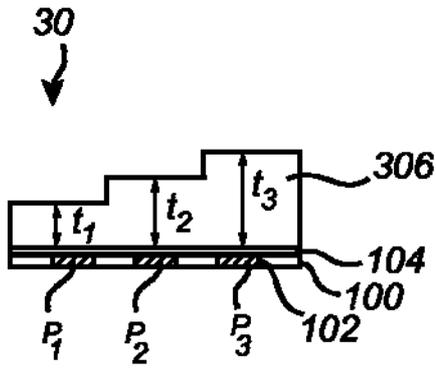


Fig. 3

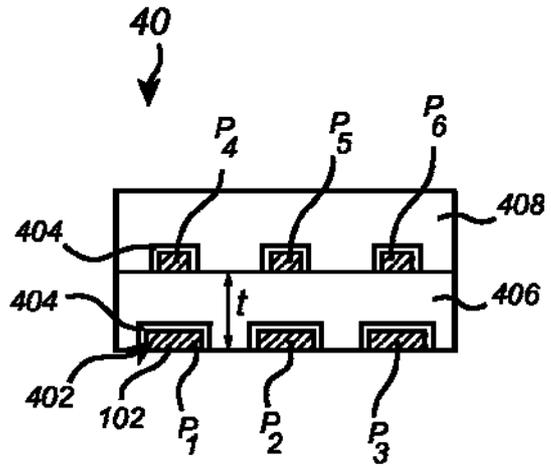


Fig. 4

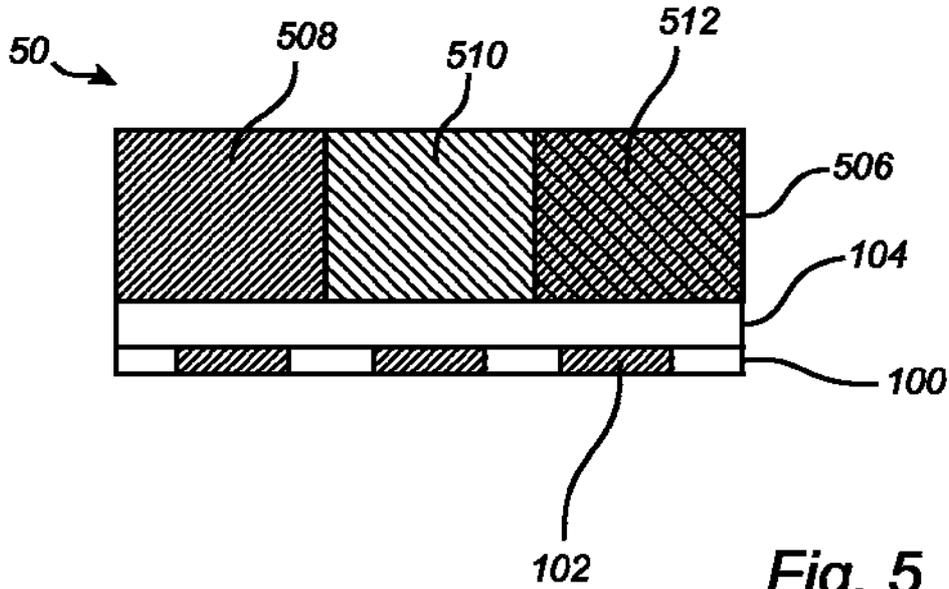
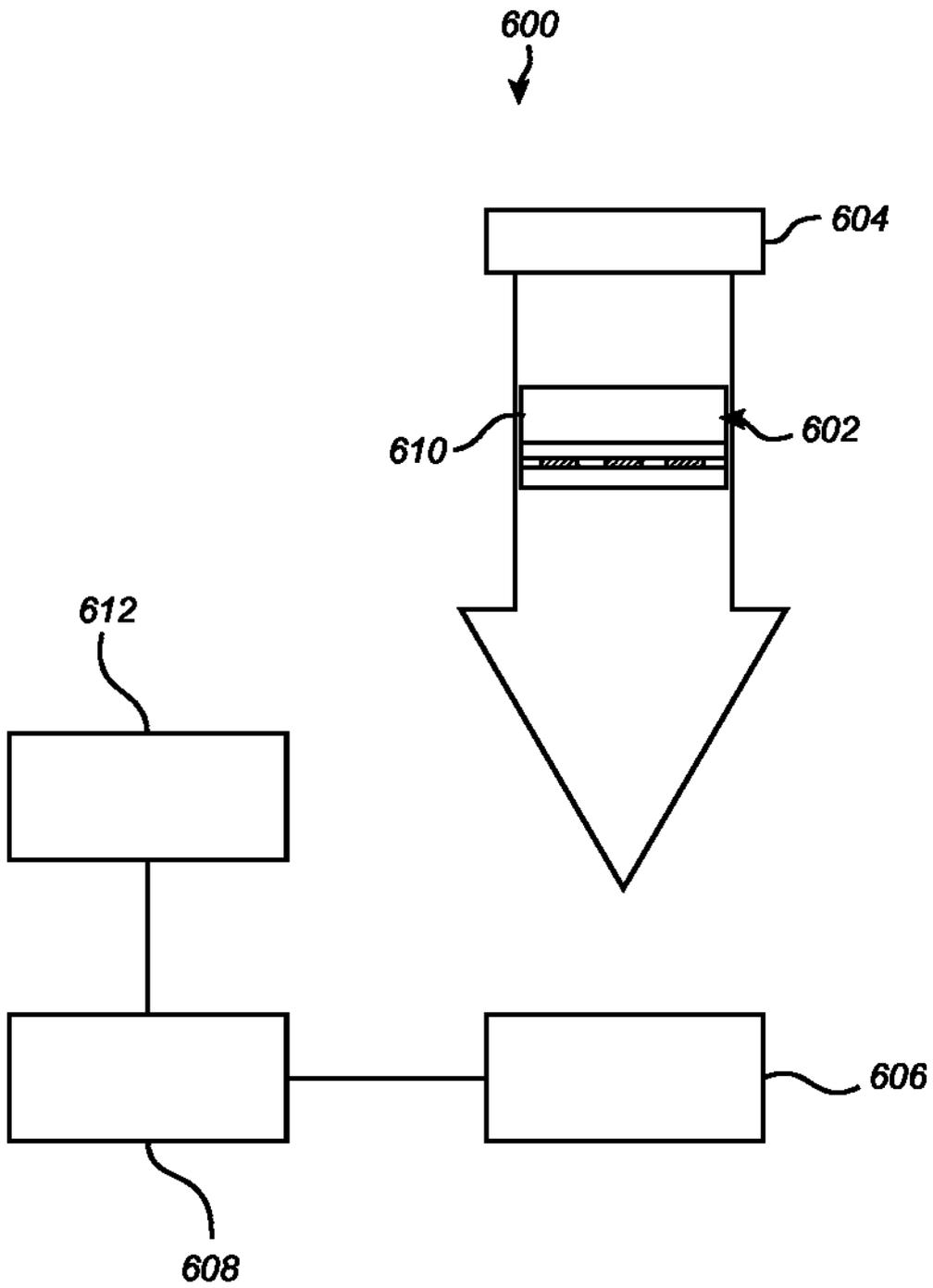
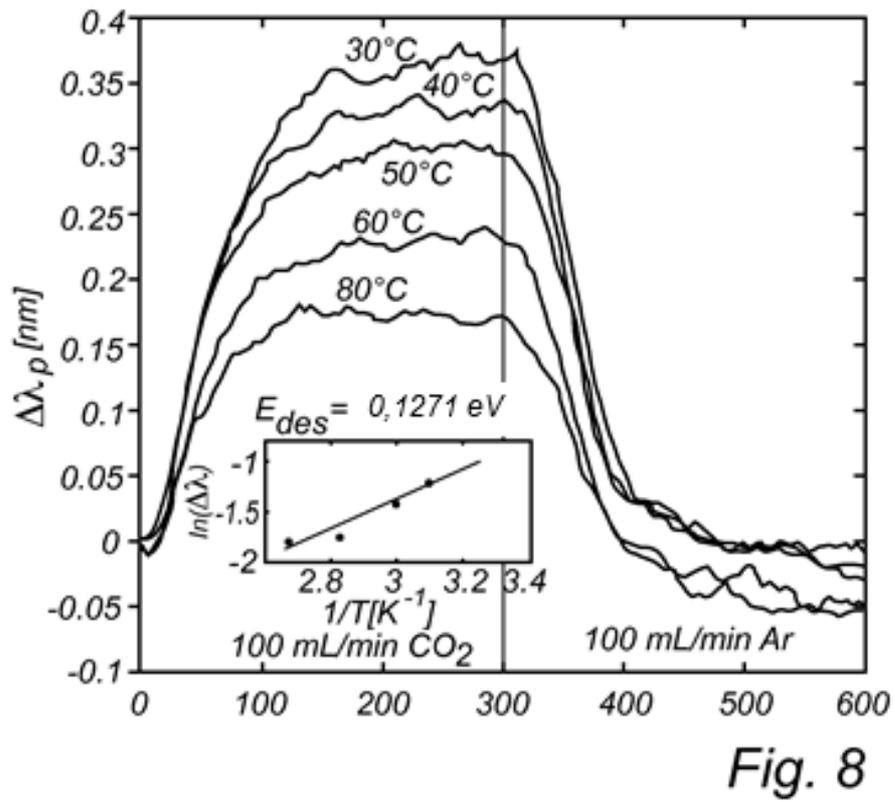
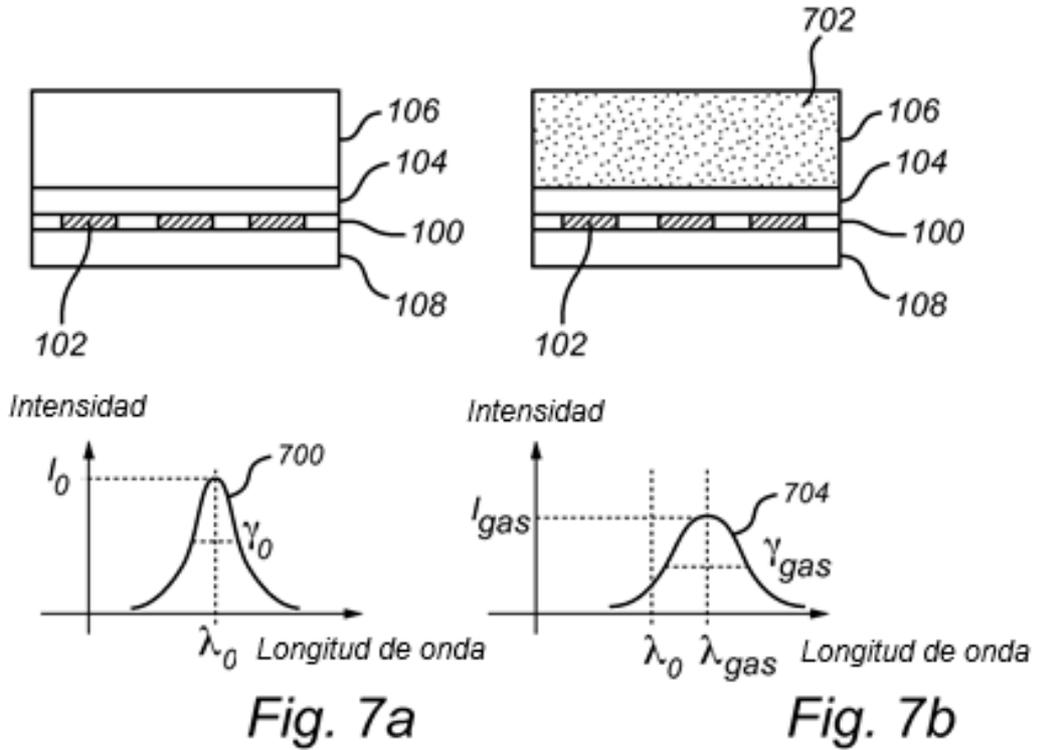
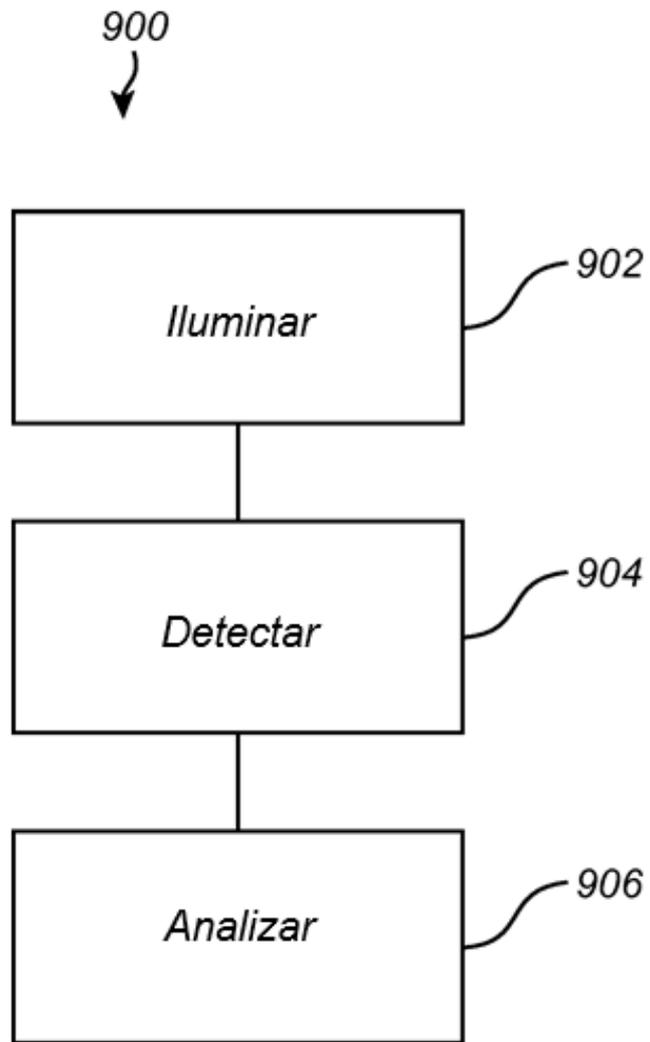


Fig. 5



**Fig. 6**





*Fig. 9*