

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034568**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.20

(51) Int. Cl. **G01N 27/12** (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(21) Номер заявки
201800366

(22) Дата подачи заявки
2018.07.09

**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ХЕМОРЕЗИСТОРА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУР
ОКСИДА НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

(31) 2018116939

(56) CN-A-101349669
US-A1-20100147684
RU-C2-2537466
US-A1-20160025695
CN-A-106950274

(32) 2018.05.07

(33) RU

(43) 2019.11.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САРАТОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ГАГАРИНА Ю.А." (RU)**

(72) Изобретатель:
**Соломатин Максим Андреевич,
Сысоев Виктор Владимирович,
Федоров Федор Сергеевич (RU)**

(57) Изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к разработке газовых сенсоров хеморезистивного типа, используемых для детектирования газов. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля в рамках электрохимического метода включает осаждение наноструктур оксида никеля из водного электролита, содержащего NiSO₄ и NaNO₃, на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми электродами, выполняющими роль рабочего электрода, к которому приложен постоянный электрический потенциал в течение заданного времени. Способ позволяет изготовить с низкой себестоимостью хеморезистор, функционирующий при температурах 150-270°C, который способен детектировать органические пары при низких (от 1 ppm) концентрациях. В случае оборудования подложки набором полосковых электродов в количестве не менее четырех возможно формирование мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, векторный сигнал которой после обработки методами распознавания образов позволяет осуществить селективное различение тестовых газовых смесей.

B1

034568

034568

B1

Настоящее изобретение относится к области сенсорной техники и нанотехнологий, в частности к способам изготовления газовых сенсоров хеморезистивного типа.

В настоящее время газовые сенсоры хеморезистивного (или кондуктометрического) типа наряду с электрохимическими являются наиболее дешевыми и простыми в эксплуатации (Полупроводниковые сенсоры в физико-химических исследованиях/И.А. Мясников, В.Я. Сухарев, Л.Ю. Куприянов, С.А. Завьялов. - М.: Наука. - 1991). Эти сенсоры с 70-х гг. XX в. широко применяются для детектирования примесей в окружающей атмосфере, в первую очередь горючих газов (Патент США US 3695848). Самыми популярными материалами для изготовления хеморезисторов являются широкозонные полупроводники n-типа - оксиды олова, цинка, вольфрама и титана, которые отличаются высокой газочувствительностью и долговременной стабильностью (Korotchenkov G., Sysoev V.V. Conductometric metal oxide gas sensors: principles of operation and technological approaches to fabrication/Глава в кн.: Chemical sensors: comprehensive sensor technologies. Vol. 4. Solid state devices//New York: Momentum Press, LLC. - 2011. - P. 53-186). У таких полупроводниковых материалов при воздействии газов-окислителей сопротивление возрастает, а при воздействии газов-восстановителей сопротивление уменьшается.

Тем не менее, в последнее время возрастает интерес к разработке хеморезисторов на основе оксидов p-типа, у которых хеморезистивный эффект заключается в повышении сопротивления при воздействии газов-восстановителей (Kim, H.-J. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview/H.-J. Kim, J.-H. Lee//Sensors & Actuators B. - V. 192. - 2014. - P. 607-627). Одним из таких материалов является оксид никеля.

В научной литературе и патентных разработках наиболее часто использовали и используют формирование хеморезисторов на основе гетерофазных структур, содержащих оксидный полупроводник n-типа и оксид никеля как полупроводник p-типа. Например, имеется способ изготовления хеморезистора для селективного детектирования H_2S и его производных (патент РФ RU 2537466). В этом способе осаждением из парогазовой фазы при температуре конденсации 950-1030°C получают нитевидные кристаллы SnO_2 , ZnO и In_2O_3 проводимости n-типа. Далее пропитывают эти кристаллы растворами солей Cu , Ni и Co с последующей сушкой при температуре 100°C и отжигом в атмосфере кислорода при температуре 250°C в течение 24 ч для формирования оксидов CuO , NiO , Co_3O_4 с p-типом проводимости и образования p-n гетероконтактов. Полученный материал наносят на диэлектрическую подложку из поликристаллического оксида алюминия с платиновыми измерительными электродами на лицевой стороне и платиновым тонкопленочным нагревателем на обратной стороне, например в виде пасты со связующим на основе а-терпинеола, растворенного в спирте, после чего производят ее нагрев при температуре 450-500°C в течение 6 ч для удаления связующего. Изготовленный хеморезистор имеет отклик к ряду газов-восстановителей в смеси с чистым воздухом при рабочей температуре 150-300°C.

Помимо приведенной разработки можно отметить способы создания газовых сенсоров, в том числе хеморезистивного типа, на основе двухкомпонентных соединений таких как SnO_2 - NiO (патенты Китая CN 102680539, CN 106018706, CN 106970113, патент РФ RU 2464554), α - Fe_2O_3 - NiO (патент Китая CN 104391012), ZnO - NiO (патент Китая CN 106124573).

Основным недостатком таких гибридных соединений является необходимость применения при изготовлении не только никель-содержащих прекурсоров, но и других компонентов, требуемых для создания гетеропереходов. При этом требуются дополнительные методы контроля состава сложного материала, что ведет к повышенной себестоимости хеморезистора. Стабильность и воспроизводимость характеристик хеморезисторов, особенно при изготовлении в серии, также могут быть недостаточными для массового производства.

Поэтому активно ведутся поиски способов формирования хеморезисторов на основе только оксида никеля, в том числе с введенными точечными примесями. В качестве примера второго случая можно отметить разработку хеморезистора на основе оксида никеля, легированного алюминием (патент Китая CN 107381663). Оксид никеля, легированный алюминием, получают следующим образом: растворимые соли никеля (гексагидрат хлорида никеля, ацетат никеля или гексагидрат нитрата никеля) и алюминия (гексагидрат хлорида алюминия или нонагидрат нитрата алюминия) смешивают в воде с добавлением мочевины в концентрации от 0,04 до 0,8 моль/л. При этом концентрация соли никеля находится в диапазоне 0,01-0,2 моль/л, а молярное отношение общего количества растворенной соли к растворенной соли никеля составляет от 1:5 до 1:100. Далее к смеси добавляют этиленгликоль в объемном соотношении от 1:0,5 до 1:2 и перемешивают в течение 3-18 мин. Затем раствор помещают в СВЧ-гидротермальную реакционную колбу и выдерживают при температуре 120-180°C в течение 18-60 мин. Полученные нанопленки гидроксида никеля очищают с помощью центрифугирования в этаноле для удаления примеси. Концентрация дисперсии гидроксида никеля при этом составляет от 0,01 до 0,1 моль/л. Нанопленки гидроксида никеля после промывки смешивают с безводным этанолом и обрабатывают ультразвуком в течение 12-48 мин, наносят на подложку, содержащую встречно-штыревые электроды, и отжигают при температуре 300-400°C в течение 2-10 ч, получая равномерно распределенную нанопленку из оксида никеля, легированного алюминием. Изготовленный хеморезистор имеет отклик к оксиду азота при комнатной температуре.

Также имеется способ изготовления хеморезистора на основе оксида никеля, легированного хромом (патент США US 2016025695). Способ осуществляют следующим образом: прекурсор никеля и лизин

добавляют к спиртовому раствору и перемешивают. Затем дополнительно добавляют прекурсор хрома с последующим перемешиванием. Полученный раствор подвергают гидротермальному синтезу при 180°C в течение 4 ч, после чего центрифугируют и высушивают для получения наноструктурированного порошка, имеющего иерархическую структуру. При необходимости порошок отжигают, например при температуре от 500 до 600°C в течение 1-2 ч. Полученный порошок оксида никеля, легированного хромом, диспергируют в растворителе или связующем и наносят на подложку, на фронтальной стороне которой сформированы два измерительных электрода, а на обратной - микронагреватель. Затем удаляют растворитель, например путем отжига. Газочувствительный отклик изготовленного хеморезистора тестируют при температуре 400-475°C путем его размещения в печи, имеющей ввод и вывод газа. Изготовленный хеморезистор имеет отклик к ксилолу, толуолу, бензолу, формальдегиду, этанолу в концентрациях, составляющих единицы ppm (particles per million - частица на миллион).

Однако способы изготовления хеморезисторов на основе оксида никеля с введенными легирующими добавками в большой степени имеют сходные недостатки, что и способы изготовления отмеченных выше гетероструктур, а именно необходимость применения не только никель-содержащих прекурсоров, но и других компонентов, сложность контроля состава, а также пониженная воспроизводимость характеристик конечных хеморезисторов. Поэтому применение оксида никеля без легирования примесями, особенно в виде (нано)структур, для создания хеморезисторов вызывает большой интерес.

Имеется разработка хеморезистора на основе слоя оксида никеля, который наносят путем напыления на диэлектрическую подложку, оборудованную двумя металлическими электродами (патент Китая CN 101349669). Толщина оксида никеля, который, по-видимому, представляет собой поликристаллический слой, составляет от 0,3 до 0,52 мкм. Изготовленный хеморезистор имеет отклик к формальдегиду в диапазоне рабочих температур 100-300°C. Коэффициент газочувствительности, определяемый как отношение изменения сопротивления оксида никеля к концентрации формальдегида в ppm составляет 0,028, 0,1 и 0,47 ppm⁻¹ при температурах нагрева до 100, 200 и 300°C соответственно.

Недостатком данного способа является сложность процесса изготовления, требующего наличие вакуумного оборудования, и относительная высокая себестоимость хеморезистора, особенно в малых сериях.

Имеется разработка хеморезистора на основе наночастиц оксида никеля (патент Китая CN 104897727). Способ изготовления данного сенсора включает формирование металлического никеля электрохимическим методом на стекле, покрытом оксидом индия-олова (ITO), служащем в качестве рабочего электрода, из электролита на основе водного раствора сульфата никеля. Стекло ITO предварительно подвергают ультразвуковой очистке последовательно в обезжиривающем веществе, ацетоне, безводном этаноле и деионизированной воде в течение 15-20 мин, а затем высушивают при температуре 70°C. В качестве вспомогательного электрода используют никель в виде сетки, а в качестве электрода сравнения - насыщенный каломельный электрод. После осаждения слоя металлического никеля его подвергают отжигу при температуре 350-380°C в течение 60-90 мин для окисления с последующим охлаждением до комнатной температуры и ультразвуковой обработкой для получения нанопористого слоя оксида никеля. Далее стекло ITO помещают в деионизированную воду и еще раз подвергают ультразвуковой обработке. Диспергированный оксид никеля в виде осадка высушивают. Полученный порошок смешивают с этиленгликолем в массовом соотношении 1:2 для изготовления вязкой суспензии. Хеморезистор изготавливают, нанося данную вязкую суспензию на керамическую трубку с последующей сушкой при температуре 80°C в течение 50 мин. Изготовленный хеморезистор имеет отклик к этанолу, концентрация 0,5-10 ppm, ацетону, концентрация 1-10 ppm, толуолу, концентрация 1-5 ppm, формальдегиду, концентрация 0,05-0,5 ppm, в смеси с воздухом в диапазоне рабочих температур 200-250°C, 230-270°C, 210-270°C и 220-280°C соответственно.

Недостатком данного способа является необходимость проведения дополнительных технологических операций после электрохимического осаждения металлического никеля: его отжиг и ультразвуковую обработку для получения его оксида с соответствующей морфологией, что ведет к высокой себестоимости хеморезистора на основе полученного оксида.

Имеется способ изготовления газочувствительного материала на основе оксида никеля, имеющего селективный отклик к бензойному альдегиду (патент Китая CN 105866188). Приготовление гидроксида никеля в виде чешуек или иерархических структур осуществляют следующим образом: в деионизированной воде растворяют гексагидрат либо нитрата никеля, либо хлорида никеля, нитрат/хлорид аммония и гидроксид натрия, интенсивно перемешивают в течение 25-35 мин, выдерживают при 70-90°C в течение 20-24 ч, осадок отделяют методом вакуумной фильтрации и 3-4 раза промывают, обрабатывая ультразвуком, а затем высушивают при 60-80°C. Далее полученный гидроксид никеля помещают в муфельную или трубчатую печь и отжигают при температуре 350-450°C в течение 2-3 ч в атмосфере воздуха или азота с получением черного порошка оксида никеля. Для тестирования газового отклика порошок оксида никеля помещают в деионизированную воду для образования суспензии, которую наносят на керамическую подложку в виде трубки и отжигают при 60°C в течение недели. Изготовленный газовый сенсор имеет отклик к бензойному альдегиду, концентрация 100 ppm, в смеси с воздухом.

Имеется способ изготовления газочувствительного наноматериала на основе мезопористого оксида никеля (патент Китая CN 106006764), в котором темплат из мезопористого диоксида кремния и

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в молярном соотношении из диапазона 1:1-1:4 помещают в н-гексан, производят перемешивание при комнатной температуре до достижения однородности и получения порошка. Далее порошок помещают в муфельную печь и отжигают при температуре 230-290°C в течение 6-10 ч. После охлаждения полученный оксидный прекурсор охлаждают и промывают дистиллированной водой для удаления $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ на внешней стороне темплата, а затем снова отжигают в муфельной печи при температуре 500-750°C в течение 4-8 ч. Далее темплат на основе мезопористого диоксида кремния удаляют при помощи раствора NaOH в концентрации 2-4 моль/л при температуре 60-80°C, а после промывают дистиллированной водой до достижения нейтральности и удаляют надосадочную мутную жидкость при помощи центрифугирования. После высушивания получают мезопористый наноматериал на основе оксида никеля. Изготовленный на его основе газовый сенсор имеет отклик к парам ацетона, концентрация 100 ppm, в смеси с воздухом.

Имеется разработка хеморезистора на основе оксида никеля, чувствительного к оксидам азота (патент США US 2016282290). Оксид никеля синтезируют следующим образом: соль никеля (нитрат никеля, либо ацетат никеля, либо ацетилацетонат никеля, либо цитрат никеля, либо тартрат никеля как в водной, так и в безводной форме) смешивают с ацетоном. Полученную смесь измельчают с помощью ступки и пестика от 20 мин до 1 ч и кальцинируют при температуре 120°C в течение 15 мин. Образовавшийся наноструктурированный порошок снова измельчают с помощью ступки и пестика и кальцинируют при температуре 250°C в течение 30 мин. Наконец, на заключительном этапе далее измельчают порошок с помощью ступки и пестика и кальцинируют его при температуре 650°C в течение 30 мин. Для образования пасты полученный оксид никеля смешивают с растворителем и перемалывают, используя циркониевый контейнер и шары диаметром 5 мм из диоксида циркония либо шаровую мельницу в течение 20 мин при скорости 450 об/мин и в течение 60 мин при скорости 2400 об/мин соответственно. Хеморезистор изготавливают, используя диэлектрическую подложку, например, из оксида алюминия, на которой формируют два электрода, например, встречно-штыревых, выполненных из платины, золота, серебра или из другого любого электропроводящего материала. При необходимости из указанных материалов дополнительно формируют нагревательный элемент на обратной стороне подложки. Пасту из оксида никеля наносят либо поверх электродов, либо под электродами, либо между электродами методом трафаретной печати или диспергированием в органическую жидкость, например в н-гексан, и последующим осаждением методом центрифугирования или капельным методом. Толщина осажденных пленок оксида никеля составляет около 120 мкм. Далее осажденную пленку оксида никеля отжигают в муфельной печи последовательно при температуре 120°C в течение 45 мин, при температуре 500°C в течение 30 мин и при температуре 700°C в течение 5 мин. Изготовленный хеморезистор имеет отклик к оксидам азота (NO и NO_2) при рабочей температуре от 550 до 575°C.

Недостатками отмеченных способов является необходимость в проведении ряда процессов - синтеза оксида никеля и его последующего нанесения на подложку, оборудованную электродами, что ведет к повышенной себестоимости изготовленного хеморезистора.

Имеется способ изготовления мезопористого оксида никеля, который имеет газочувствительный отклик к аммиаку (патент Китая CN 106018507). Способ включает следующие стадии: приготовление раствора, содержащего додецилбензолсульфонат натрия и нитрат никеля, растворенные в дистиллированной воде, равномерное перемешивание при комнатной температуре с последующим добавлением карбоната аммония. Перемешивание проводят до тех пор, пока раствор не приобретает молочный окрас и величину pH, равную 9-10. Перемешивание проводят в течение 6 ч, затем выдерживают в течение 3 ч с последующей вакуумной фильтрацией продукта. Осадок на фильтре сушат при температуре 120°C в течение 6 ч, получая белый порошок, который затем отжигают при температуре 550°C в течение 4 ч и охлаждают до комнатной температуры, в результате чего получают мезопористый оксид никеля. Изготовленный на его основе газовый сенсор имеет отклик к парам аммиака, концентрация 0,1-0,4 ppm, в смеси с воздухом.

Имеется способ изготовления газового сенсора на основе пористого оксида никеля в виде полых микросфер (Патент Китая CN106248744). Полые микросферы оксида никеля получают следующим образом: сначала темплат (бромид цетилтриметиламмония, или лимонная кислота, или аминокислота) растворяют в органическом растворителе (этанол или н-бутанол), затем добавляют прекурсор никеля (сульфат никеля, или хлорид никеля, или гексагидрат нитрата никеля, или оксалат никеля) и осаждающий агент (аммиак или гидроксид натрия) и перемешивают при комнатной температуре в течение по меньшей мере 2 ч, получая раствор-прекурсор, который далее помещают в сосуд для проведения гидротермальной реакции при температуре 100-200°C в течение 12-24 ч. После остывания полученной суспензии до комнатной температуры ее промывают спиртом и водой 3-5 раз, высушивают в печи при температуре 80°C в течение 24 ч и отжигают в муфельной печи при температуре 300-600°C в течение 4-6 ч. На основе полученного материала изготавливают газовый сенсор следующим образом: сначала керамическую трубку из оксида алюминия очищают деионизированной водой, ацетоном и хлороформом, а затем высушивают. Далее на ее поверхность наносят водную или спиртовую суспензию, содержащую оксид никеля в виде пористых полых сфер, после чего керамическую трубку инкапсулируют. Затем стабилизируют электрические свойства материала и газового сенсора на его основе при температуре 200-300°C в течение 5-10

дней. Изготовленный газовый сенсор имеет отклик к парам формальдегида, концентрация 1-100 ppm, в смеси с воздухом.

Имеется способ изготовления газочувствительного материала на основе оксида никеля, имеющего хеморезистивный отклик к сероводороду при комнатной температуре (патент Китая CN 106865628). Сначала получают гидроксид никеля гидротермальным методом в следующей последовательности: в дистиллированную воду добавляют гексагидрат нитрата никеля и мочевины, затем полученную смесь обрабатывают в ультразвуковой ванне в течение 3 мин. Далее полученный раствор помещают в реактор и выдерживают при температуре 110°C в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученный осадок отделяют при помощи центрифугирования и промывают, а затем высушивают в печи при температуре 60°C в течение 12 ч. Полученный таким способом порошок гидроксида никеля далее отжигают в муфельной печи при температуре 300°C в течение 2 ч для получения порошка оксида никеля. Для изготовления хеморезистора порошок оксида никеля добавляют в деионизированную воду, подвергают ультразвуковой обработке для получения суспензии, наносят суспензию на подложку, содержащую встречно-штыревые электроды из золота, а затем высушивают в печи при температуре 60°C в течение 3 ч. Изготовленный хеморезистор имеет отклик к парам сероводорода, концентрация 0,5-97 ppm, в смеси с воздухом при комнатной температуре.

Недостатками указанных способов является многостадийность изготовления как материала, так и газового сенсора на его основе, что ведет к повышенной себестоимости конечного устройства.

В последнее время активно развиваются электрохимические методы синтеза наноструктур оксида никеля из раствора, содержащего соли никеля, которые в большинстве случаев основываются на генерации щелочной среды вблизи электрода при пропускании тока, что способствует получению на электроде оксида никеля (Therese, G.H.A. *Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides*/G.H.A. Therese, P.V. Kamath//*Chemistry of Materials*. - 2000. - V. 12. - P. 1195-1204). Также для получения оксида никеля может быть использовано электрохимическое окисление металлического никеля.

Так, известен электрохимический способ получения наноразмерных структур оксида никеля (II) (патент РФ RU 2592892). В электрохимическом способе получения наноразмерных частиц оксида никеля (II), включающем окисление анода в ионной жидкости в атмосфере воздуха, в качестве анода используют никелевый анод, окисление проводят при температуре 20-25°C в течение 2-20 мин при плотности постоянного тока 5-10 мА/см² или при постоянном потенциале 2,3-5 В, в качестве катода используют никелевый катод. В качестве никелевого катода и анода используют никелевую фольгу толщиной до 0,5 мм. Предпочтительно используют ионную жидкость с добавкой дистиллированной воды (в объемном отношении ионная жидкость/вода до 10:1) или пропиленгликоля (в объемном отношении ионная жидкость/пропиленгликоль от 1:0,5 до 1:1). Катион ионной жидкости выбирают из замещенных алкилимидазолия, алкилпиридиния, алкилпиперидиния и др., анион выбирают из NTF₂⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, Cl⁻ и др. В зависимости от выбранных условий на электроде получают наноструктуры в виде наностержней или наносот с геометрией "tip-like".

Недостатком данного способа является использование ионных жидкостей, что требует особых условий контроля содержания воды. Также использование ионных жидкостей представляет опасность для экологии. Стоимость ионных жидкостей высока, что предопределяет высокую себестоимость конечного устройства. Кроме того, полученный оксид остается на аноде, что требует дополнительных операций для переноса на газовый сенсор.

Имеется способ получения гидроксида/оксида никеля гальваностатическим осаждением (Streinz C. C. *The effect of temperature and ethanol on the deposition of nickel hydroxide films*/C.C. Streinz, S. Motupally, J.W. Weidner//*J. Electrochem. Soc.* - 1995. - V. 142 - P. 4051-4056; *The effect of current and nickel nitrate concentration on the deposition of nickel hydroxide films*/C.C. Streinz, A.P. Hartman, S. Motupally et al.//*J. Electrochem. Soc.* - 1995. - V. 142 - P. 1084-1089). Пленки гидроксида никеля получают из водного раствора, содержащего нитрат никеля в концентрации от 0,1 до 2,0 моль/л, а также этанол в концентрации от 0 до 100 об.%, путем пропускания через рабочий электрод тока в диапазоне от 0,05 до 0,5 мА (0,25-2,5 мА/см²) в течение 0,5-40 мин при температурах от комнатной до 75°C. В качестве рабочего электрода используют кварцевый кристалл с напыленным по обеим сторонам тонким слоем золота. Площадь его поверхности, погруженной в электролит, составляет 0,2 см². В качестве вспомогательного электрода используют платиновую сетку. Полученные пленки гидроксида никеля промывают в дистиллированной воде.

Имеется способ получения гидроксида/оксида никеля потенциостатическим методом (*Layered Ni(OH)₂-Co(OH)₂ films prepared by electrodeposition as charge storage electrodes for hybrid supercapacitors*/T. Nguyen, M. Boudard, M.J. Carnezim et al.//*Scientific Reports*. - 2017. - V. 7. - 39980). Пленку гидроксида никеля получают из раствора, содержащего нитрат никеля в концентрации 0,1 моль/л, при приложении к рабочему электроду постоянного электрического потенциала, равного -1,1 В относительно насыщенного каломельного электрода сравнения при комнатной температуре в течение времени, требуемого для протекания через рабочий электрод заряда, равного 1 Кл/см². В качестве рабочего электрода используют пластину из нержавеющей стали, предварительно отшлифованную наждачной бумагой, а затем очищенную дистиллированной водой и этанолом и высушенную в воздушной атмосфере. В качестве вспомогательного электрода используют платиновую фольгу.

Однако отмеченные способы не использовались для формирования хеморезисторов.

Таким образом, имеется проблема создания хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля с низкой себестоимостью электрохимическим методом в одноэтапном технологическом процессе.

Поставленная техническая проблема решается тем, что в способе изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля применяют электрохимический метод осаждения в емкости, оборудованной электродом сравнения и вспомогательным электродом, заполненной электролитом, содержащим нитрат-анионы и катионы никеля, в которой наноструктуры оксида никеля осаждают на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми электродами, выполняющими роль рабочего электрода, путем приложения к рабочему электроду постоянного электрического потенциала в диапазоне от -0,5 до -1,1 В относительно электрода сравнения в течение 25-100 с и температуре электролита в диапазоне 20-80°C, после чего подложку с осажденным слоем наноструктур оксида никеля промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

В качестве электролита используют водный раствор, содержащий NiSO_4 в концентрации 0,025-0,4 моль/л и NaNO_3 в концентрации 0,2-0,8 моль/л.

В качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод.

В качестве электрода сравнения могут использовать каломельный, ртутно-сульфатный, оксидно-ртутный, обратимый водородный электрод или любой другой электрод сравнения с перерасчетом значений прикладываемых потенциалов.

Используют вспомогательный электрод, выполненный из проводящего инертного материала в виде стержня, пластины или сетки.

Используют емкость, выполненную из диэлектрического материала, инертного по отношению к компонентам раствора электролита.

Диэлектрическую подложку оборудуют двумя полосковыми электродами при изготовлении дискретного хеморезистора или набором полосковых электродов в количестве не менее четырех при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа.

Техническим результатом выполнения способа является хеморезистор, имеющий два измерительных электрода, в котором в качестве газочувствительного материала устройства используется слой из наноструктур оксида никеля, у которого при нагреве до температур 150-270°C изменяется сопротивление под воздействием примесей органических паров в окружающем воздухе, и/или мультисенсорная линейка хеморезистивного типа, в которой количество измерительных электродов составляет не менее четырех; при этом слой, заключенный между каждой парой электродов, образует отдельный хеморезистивный элемент, а вся совокупность хеморезистивных элементов образует мультисенсорную линейку.

Описание предлагаемого изобретения представлено на фиг. 1-7, где на фиг. 1 представлена схема рабочей установки по электрохимическому осаждению наноструктур оксида никеля на подложку, оборудованную набором металлических полосковых электродов, позициями обозначены: 1 - диэлектрическая подложка с набором металлических полосковых электродов, выполняющих роль рабочего электрода, 2 - полосковые электроды, 3 - вспомогательный электрод, 4 - электрод сравнения, 5 - водный электролит, 6 - потенциостат, 7 - персональный компьютер с программным обеспечением для работы с потенциостатом, 8 - нагревательный элемент с обратной связью, оборудованный датчиком температуры; на фиг. 2 - схема хеморезистора (а) и мультисенсорной линейки с тремя хеморезистивными элементами (б), позициями обозначены: 9 - терморезисторы для нагрева и контроля температуры газочувствительного слоя, 10 - слой наноструктур оксида никеля; на фиг. 3 - изображения морфологии слоя наноструктур оксида никеля, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии при разных увеличениях - $\times 50000$ (а), $\times 5000$ (б), $\times 1000$ (в), штриховыми линиями показаны границы межэлектродной области, позициями обозначены: 11, 12 - области, соответствующие полосковым электродам, 13 - схема предлагаемого хеморезистора на основе слоя наноструктур оксида никеля в межэлектродной области; на фиг. 4 - схема измерения отклика хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля, позициями обозначены: 14 - газосмесительный блок, предназначенный для генерации смеси тестового газа с воздухом, 15 - газопровод для подачи тестовой газовой смеси в камеру, содержащую хеморезистор, 16 - герметичная камера, 17 - хеморезистор или мультисенсорная линейка хеморезистивного типа, 18 - электроизмерительный блок, предназначенный для измерения сопротивления хеморезистора, 19 - газопровод, предназначенный для вывода тестовой газовой смеси из камеры, содержащей хеморезистор; на фиг. 5 - изменение сопротивления хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля, функционирующего при температуре 250°C, при воздействии паров изопропанола, концентрация 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом, и бензола, концентрация 10 ppm (в) и 100 ppm (г), в смеси с сухим воздухом; на фиг. 6 - зависимость отклика хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля к изопропанолу, концентрация 100 ppm, в смеси с сухим воздухом от рабочей температуры; на фиг. 7 - результат обработки векторного сигнала мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, изготовленной заявляемым способом, состоящей из семи хеморезистивных элементов, к воздействию паров изопропанола и бензола, концентрация 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом.

Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля электрохимическим ме-

тодом осуществляют следующим образом.

Наноструктуры оксида никеля осаждают электрохимическим методом на диэлектрическую подложку (фиг. 2, поз. 1), например из окисленного кремния или оксида алюминия, оборудованную полосковыми электродами (фиг. 2, поз. 2), например из золота или платины, толщиной до 1 мкм, шириной в диапазоне 10-100 мкм и межэлектродным зазором в диапазоне 1-1000 мкм, которые выполняют роль рабочего электрода, к которому прикладывают электрический потенциал (фиг. 1, поз. 1, 2). При изготовлении дискретного хеморезистора используют подложку с нанесенными двумя полосковыми электродами (фиг. 2а), а при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа используют набор полосковых электродов в количестве не менее четырех (фиг. 2б). Осаждение проводят из водного электролита, содержащего нитрат-анионы и катионы никеля (фиг. 1, поз. 5), который изготавливают путем добавки NiSO_4 и NaNO_3 в дистиллированную воду так, чтобы концентрация составляла 0,025-0,4 моль/л и 0,2-0,8 моль/л соответственно. Осаждение проводят в емкости, выполненной из диэлектрического материала, инертного по отношению к компонентам раствора электролита, например из стекла или политетрафторэтилена, которую заполняют электролитом. Кроме рабочего электрода в емкость с электролитом также помещают вспомогательный электрод, выполненный из проводящего инертного материала в форме стержня, пластины или сетки (фиг. 1, поз. 3), и электрод сравнения. Температуру электролита поддерживают с постоянным значением из диапазона 20-80°C. Нагрев электролита обеспечивают, например, с помощью нагревательной плиты, оборудованной датчиком температуры (фиг. 1, поз. 8). Осаждение наноструктур оксида никеля проводят путем подачи на рабочий электрод постоянного электрического потенциала в диапазоне от -0,5 до -1,1 В относительно насыщенного хлорсеребряного электрода ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас.}}$) сравнения (фиг. 1, поз. 4), либо каломельного, ртутно-сульфатного, оксидно-ртутного, обратимого водородного электрода или любого другого электрода сравнения с перерасчетом значений прикладываемых потенциалов. Электрический потенциал прикладывают к рабочему электроду при помощи потенциостата (фиг. 1, поз. 6) в течение 25-100 с. Отмеченные диапазоны варьирования концентрации прекурсоров, времени осаждения, потенциала и температуры электролита позволяют получить оксид никеля в наноструктурированной морфологии. При этом нижние пределы значений обеспечивают минимальную плотность размещения синтезированных наноструктур оксида никеля в зазоре между полосковыми электродами так, чтобы наноструктуры формировали резистивный контакт между полосковыми электродами. Верхние пределы значений параметров соблюдают, чтобы толщина синтезированных структур оксида никеля оставалась в нанометровом диапазоне с целью эффективного проявления хеморезистивного эффекта. Значения как потенциала, так и времени процесса осаждения задают в управляющей программе потенциостата при помощи персонального компьютера (фиг. 1, поз. 7). После окончания процесса осаждения диэлектрическую подложку с полосковыми электродами и слоем наноструктур оксида никеля промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

Изготовленный хеморезистор помещают в камеру (фиг. 4, поз. 16), оборудованную вводом (фиг. 4, поз. 15) и выводом (фиг. 4, поз. 19) потока смеси детектируемых газов с воздухом, и экспонируют к потоку газовой смеси. В качестве измерительного сигнала используют сопротивление наноструктур оксида никеля между полосковыми электродами, которое регистрируют стандартными схемами с помощью делителя или с помощью моста Уинстона, применяя соответствующий электроизмерительный блок. Величину хеморезистивного отклика S определяют как относительное изменение сопротивления в тестовом газе R_g по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере R_b в процентах:

$$S = \left(\frac{R_g}{R_b} - 1 \right) * 100\%$$

в случае, если в тестовом газе сопротивление возрастает по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере,

$$S = \left(\frac{R_b}{R_g} - 1 \right) * 100\%$$

в случае, если в тестовом газе сопротивление уменьшается по отношению к сопротивлению в опорной атмосфере.

Хеморезистивный эффект в оксиде никеля при нормальных условиях в обычной кислородосодержащей атмосфере определяется наличием на поверхности этого оксида хемосорбированных ионов (O^- , O_2^- и O^{2-}) кислорода, которые при адсорбции локализуют электроны из объема. Газы-восстановители, как, например, органические пары спиртов, реагируют с хемосорбированным кислородом или напрямую инжектируют электроны в полупроводник. В обоих случаях происходят процессы рекомбинации, которые ведут к уменьшению концентрации дырок в оксиде никеля и, как следствие, к понижению проводимости или увеличению его сопротивления. Так как в наноструктурах соотношение между длиной Дебая, определяемой хемосорбированными ионами на поверхности, и толщиной металло-оксидной структуры гораздо больше, чем, например, в толстых слоях, то получаемые хеморезисторы обладают относительно высоким откликом к парам тестовых газовых смесей.

С целью увеличения селективности хеморезистивного отклика к виду газа этим способом изготов-

ливают линейку хеморезисторов, для чего используют во время осаждения подложку, оборудованную измерительными электродами в количестве не менее четырех так, чтобы сформировать не менее трех хеморезистивных сегментов. При этом слой наноструктур оксида никеля, заключенный между каждой парой электродов, образует отдельный хеморезистивный элемент (фиг. 3, поз. 13), а вся совокупность хеморезистивных элементов образует мультисенсорную линейку из $i \in \{1, n\}$ элементов. В этом случае сопротивления этих элементов R_i или их хеморезистивный отклик S_i являются компонентами вектора $\{R_1, R_2, R_3, \dots, R_n\}$ или $\{S_1, S_2, S_3, \dots, S_n\}$, различного для различных тестовых газов. Этот векторный сигнал хеморезистивной линейки при воздействии разных газов обрабатывают методами распознавания образов в рамках мультисенсорного подхода (Сысоев В. В., Мусатов В. Ю. Газоаналитические приборы "электронный нос"//Саратов: Саратовский государственный технический университет. - 2011) с целью извлечения признаков, характеризующих тестовый газ, и идентифицируют его.

Таким образом, в результате осуществления данного способа получают хеморезистор или мультисенсорную линейку хеморезистивного типа на основе наноструктур оксида никеля в рамках электрохимического метода.

Пример реализации способа

Описанный способ был реализован на примере изготовления мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, являющейся более сложным устройством по сравнению с простым хеморезистором.

Мультисенсорная линейка хеморезистивного типа была изготовлена на основе мультieleктродного чипа, который представлял собой диэлектрическую подложку (фиг. 2, поз. 1) из окисленного кремния с нанесенным на нее методом катодного распыления набором полосковых платиновых электродов, каждый толщиной около 1 мкм и шириной дорожки около 100 мкм с межэлектродным расстоянием 50-70 мкм (фиг. 2, поз. 2). По краям фронтальной стороны подложку оборудовали меандровыми полосками из платины (фиг. 2, поз. 9), служащими в качестве терморезисторов, которые были предназначены для контроля рабочей температуры во время функционирования хеморезистора. На тыльную сторону подложки наносили методом катодного распыления полосковые платиновые нагреватели меандрового типа, ширина дорожки 100 мкм, толщина - 1 мкм, с целью обеспечения рабочей температуры подложки до 300°C во время функционирования.

Наноструктуры оксида никеля (фиг. 2, поз. 10) осаждали на полосковые электроды мультieleктродного чипа (фиг. 1, поз. 1, 2) электрохимическим методом. Для проведения процесса осаждения равномерно на все полосковые электроды мультieleктродного чипа последние были электрически соединены во время процесса и выполняли роль рабочего электрода. В качестве электролита (фиг. 1, поз. 5) использовали водный раствор, содержащий NiSO_4 в концентрации 0,1 моль/л и NaNO_3 в концентрации 0,2 моль/л. В стеклянную емкость, содержащую электролит, помещали мультieleктродный чип, вспомогательный электрод в виде графитового стержня и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения (фиг. 1, поз. 4, $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас}}} = 0,197$ В относительно стандартного водородного электрода сравнения). Температура электролита во время процесса осаждения составляла около 60°C. Нагрев электролита и поддержание рабочей температуры обеспечивали при помощи нагревательной плиты, оборудованной датчиком температуры (фиг. 1, поз. 8).

На рабочий электрод при помощи потенциостата (Elins, Россия, фиг. 1, поз. 6) подавали постоянный потенциал, равный -1 В относительно потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения в течение 100 с. Потенциал и время осаждения контролировали с помощью программного обеспечения потенциостата на персональном компьютере (фиг. 1, поз. 7). После окончания процесса осаждения мультieleктродный чип с осажденным слоем наноструктур оксида никеля промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре.

На фиг. 3 показаны изображения поверхности слоя наноструктур оксида никеля между двумя электродами хеморезистивного элемента, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Carl Zeiss AURIGA® (Германия). Как видно из фиг. 3а, оксид никеля представлен в межэлектродном пространстве в виде наноструктурированного слоя, состоящего из микропластинок, на поверхности которых с низкой плотностью расположены агломераты наносфер диаметром порядка 200 нм. Данные наноструктуры образуют перколяционные дорожки между электродами (фиг. 3, поз. 11, 12).

Для проведения измерения хеморезистивного отклика мультieleктродного чипа со слоем наноструктур оксида никеля его размещали в камере из нержавеющей стали (фиг. 4, поз. 16), оборудованной вводом и выводом газового потока (фиг. 4, поз. 15, 19), и экспонировали к воздействию паров изопропанола, концентрация 10-100 ppm, и бензола, концентрация 10-100 ppm, в смеси с искусственным воздухом, генерируемых с помощью газосмесительного блока (фиг. 4, поз. 14). Сопротивления хеморезистивных элементов в мультисенсорной линейке измеряли последовательно с помощью электроизмерительной схемы (фиг. 4, поз. 18), включающей мультиплексор, с временем опроса 30 мс на каждый хеморезистивный элемент. Рабочую температуру мультieleктродного чипа на основе слоя наноструктур оксида никеля устанавливали в диапазоне 150-270°C. Оптимальная температура с целью получения максимального хеморезистивного отклика составляла около 250°C.

На фиг. 5 показан типичный отклик - изменение сопротивления одного хеморезистивного элемента из мультисенсорной линейки чипа, нагретого до 250°C, на основе наноструктур оксида никеля к парам изопропанола, концентрация 10 ppm (а) и 100 ppm (б) в смеси с сухим воздухом, и бензола, концентрация 10 ppm (в) и 100 ppm (г) в смеси с сухим воздухом. Видно, что при воздействии органических паров сопротивление хеморезистора растет и обратимо уменьшается при их удалении. Отклик является воспроизводимым, устойчивым и превышает 3-кратную амплитуду электрического шума. Это позволяет рассматривать данный хеморезистор как пригодный для практического использования. Величина коэффициента газочувствительности, рассчитываемого как отношение хеморезистивного отклика S к концентрации газа C , для изопропанола составляет 0,041-0,054 ppm⁻¹, что сопоставимо с результатами, известными из научно-технической литературы для других хеморезисторов на основе оксида никеля.

На фиг. 6 показана зависимость хеморезистивного отклика одного из хеморезистивных элементов из мультисенсорной линейки чипа к парам изопропанола (фиг. 6), концентрация 100 ppm, в смеси с сухим воздухом в зависимости от рабочей температуры. Как видно из приведенной кривой, отклик наблюдается в диапазоне температур 150-270°C, а оптимальная температура с целью получения максимального отклика у данного хеморезистивного элемента составляет около 250°C.

Совокупный векторный отклик мультисенсорной линейки хеморезистивного типа, изготовленной на основе мультиэлектродного чипа заявляемым способом, был сформирован из откликов семи хеморезистивных элементов линейки при воздействии органических паров изопропанола и бензола и обработан методом линейного дискриминантного анализа (ЛДА). Результаты представлены на фиг. 7. Построенные кластеры данных, соответствующие векторным откликам мультисенсорной линейки к воздействию паров изопропанола и бензола, концентрация 10 ppm (а) и 100 ppm (б), в смеси с сухим воздухом, значительно удалены друг от друга, что дает возможность их технически разделить и селективно определить. Это позволяет не только детектировать данные газы (выполнить функцию сенсора), но и идентифицировать их (выполнить функцию газоанализатора).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления хеморезистора на основе наноструктур оксида никеля электрохимическим методом характеризуется тем, что в емкости, оборудованной электродом сравнения и вспомогательным электродом, заполненной электролитом, содержащим нитрат-анионы и катионы никеля, наноструктуры оксида никеля осаждают на диэлектрическую подложку, оборудованную полосковыми электродами, выполняющими роль рабочего электрода, путем приложения к рабочему электроду постоянного электрического потенциала от -0,5 до -1,1 В относительно электрода сравнения в течение 25-100 с и при температуре электролита в диапазоне 20-80°C, после чего подложку с осажденным слоем наноструктур оксида никеля промывают дистиллированной водой и высушивают при комнатной температуре.

2. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электролита используют водный раствор, содержащий NiSO₄ в концентрации 0,025-0,4 моль/л и NaNO₃ в концентрации 0,2-0,8 моль/л.

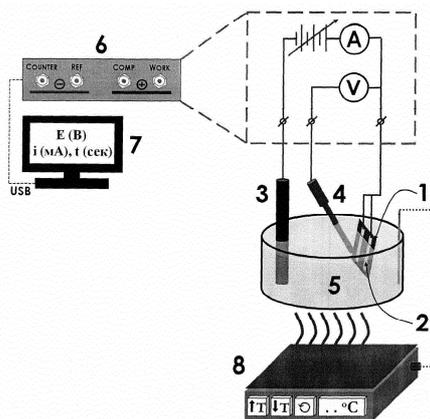
3. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электрода сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод.

4. Способ по п.1, характеризующийся тем, что в качестве электрода сравнения используют каломельный, ртутно-сульфатный, оксидно-ртутный, обратимый водородный электрод с перерасчетом значений прикладываемых потенциалов.

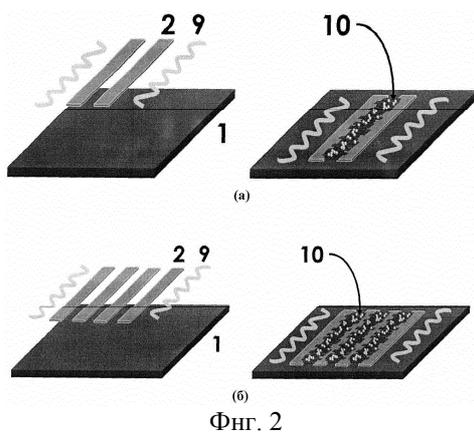
5. Способ по п.1, характеризующийся тем, что используют вспомогательный электрод, выполненный из проводящего инертного материала в виде стержня, пластины или сетки.

6. Способ по п.1, характеризующийся тем, что используют емкость, выполненную из диэлектрического материала, инертного по отношению к компонентам раствора электролита.

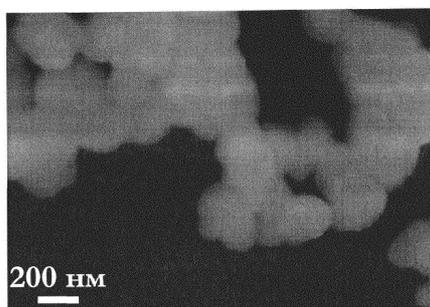
7. Способ по п.1, характеризующийся тем, что диэлектрическую подложку оборудуют двумя полосковыми электродами при изготовлении дискретного хеморезистора или набором полосковых электродов в количестве не менее четырех при изготовлении мультисенсорной линейки хеморезистивного типа.



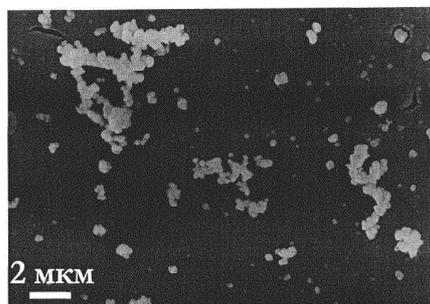
Фиг. 1



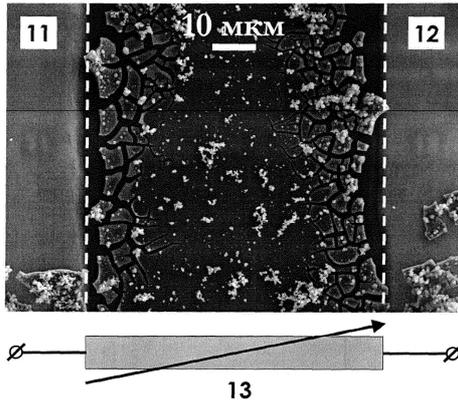
Фиг. 2



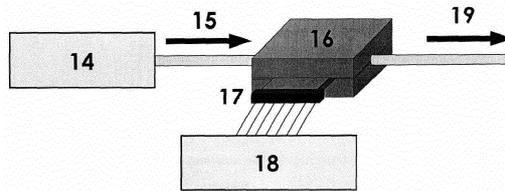
(a)



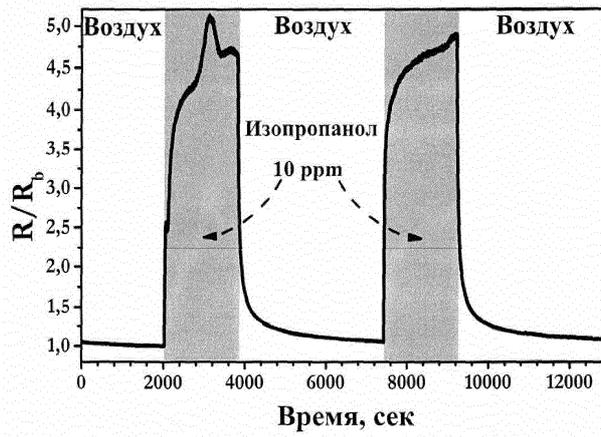
(б)



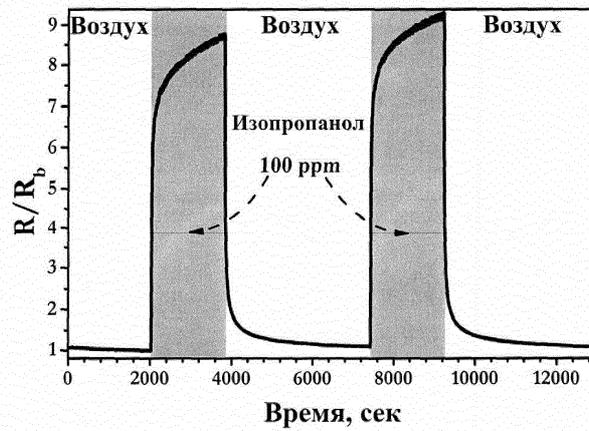
в)
Фиг. 3



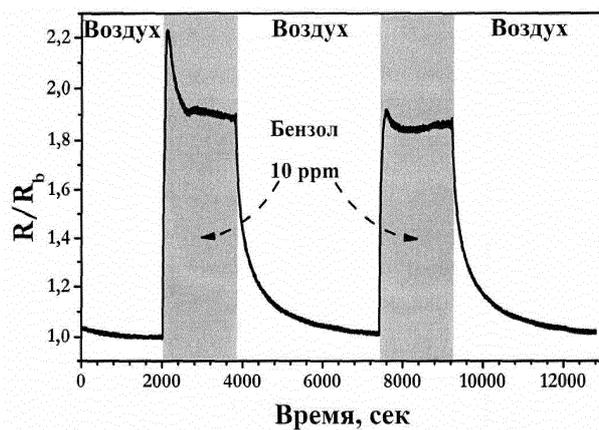
Фиг. 4



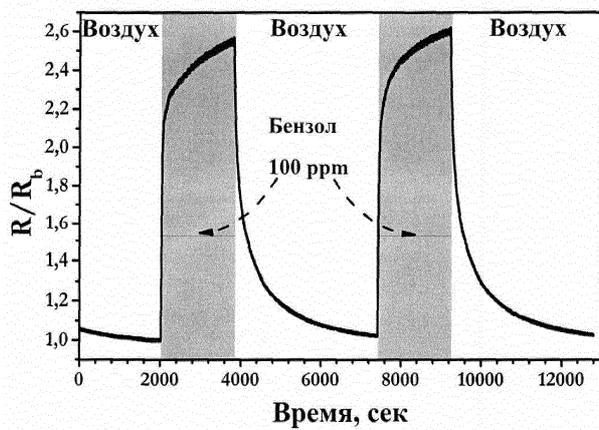
(а)



(б)

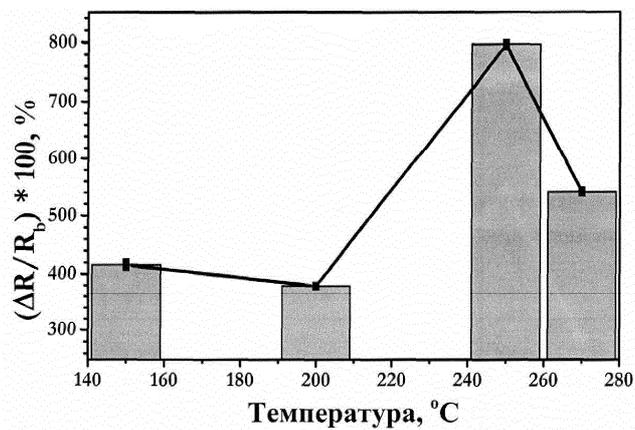


(в)

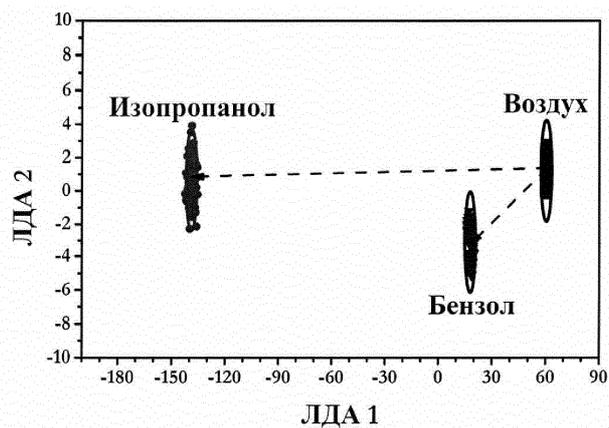


(г)

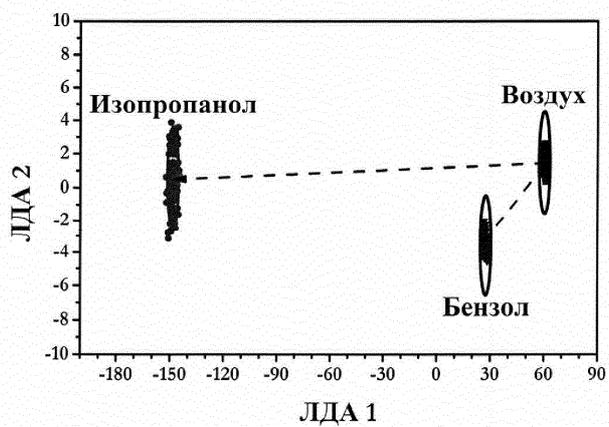
Фиг. 5



Фиг. 6



(а)



(б)

Фиг. 7

