

ZnO-碳纤维异质结构的乙醇敏感特性研究

徐鹤天, 杜路路, 崔光亮, 张品华*, 孟沂*

临沂大学物理与电子工程学院, 山东 临沂

收稿日期: 2023年2月28日; 录用日期: 2023年3月22日; 发布日期: 2023年3月29日

摘要

呼空气中痕量乙醇的低浓度、高灵敏度的快速监测对于非酒精性脂肪肝疾病的初步诊断具有重要意义。健康人体口腔呼出的乙醇浓度低于380 ppb, 而中毒和脂肪肝疾病患者口腔呼出乙醇的浓度高达2300 ppb。本工作旨在通过准二维电化学沉积技术构建具有清晰异质界面的ZnO-碳纤维异质结构, 通过乙醇气体的吸附来改变接触界面特性引起气敏材料电阻的变化, 从而产生变化的电流。选用高导电性的碳纤维与ZnO构建异质结结构, 有助于实现低浓度乙醇气体的检测。实验数据表明, 该乙醇气体传感器表现出优异的性能, 对100 ppb乙醇响应度为460, 检测浓度范围为100 ppb~10 ppm, 能够满足人体口腔呼出气体中乙醇的检测需求。本工作表明, 合理设计的ZnO-碳纤维异质结构是一种具有良好应用前景的乙醇传感器。

关键词

乙醇, 电沉积, ZnO-CNF异质结构, 传感器

Ethanol Gas Sensing Properties of ZnO-Carbon Nanofibers Heterostructures

Hetian Xu, Lulu Du, Guangliang Cui, Pinhua Zhang*, Yi Meng*

School of Physics and Electronic Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: Feb. 28th, 2023; accepted: Mar. 22nd, 2023; published: Mar. 29th, 2023

Abstract

Low-concentration, high-sensitivity rapid monitoring of trace ethanol in the breath is important for the initial diagnosis of nonalcoholic fatty liver disease. Healthy humans have oral exhaled ethanol concentrations below 380 ppb, while patients with poisoning and fatty liver disease have

*通讯作者。

oral exhaled ethanol concentrations of up to 2300 ppb. This work aims to construct a ZnO-carbon fiber heterostructure with a clear heterointerface by quasi-two-dimensional electrochemical deposition technology, and change the contact interface characteristics by the adsorption of ethanol gas, causing the change of resistance of the gas-sensitive material, thereby generating a changing current. The selection of highly conductive carbon fiber and ZnO to construct a heterojunction structure is helpful for the detection of low concentrations of ethanol gas. The experimental data show that the ethanol gas sensor shows excellent performance, with a responsivity of 460 for 100 ppb ethanol and a detection concentration range of 100 ppb to 10 ppm, which can meet the detection needs of ethanol in human oral exhaled gas. This work shows that the rationally designed ZnO-carbon fiber heterostructure is an ethanol sensor with good application prospects.

Keywords

Ethanol, Electrodeposition, ZnO-CNF Heterostructures, Sensor

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着信息技术的发展和人口老龄化日益严重，人们对医疗设备、生物传感器等的需求越来越大。为了更快捷、准确地监测患者的身体状况，高灵敏度传感器变得越来越重要。利用呼气检测法对人体呼气疾病相关标记物进行痕量检测，具有无痛、无创、方便快捷的优点，在临床诊断和实时自诊等方面显示了广阔的应用前景。人体口腔呼出气体中的乙醇浓度在疾病诊断上表现出一定的利用价值，其可以看作是非酒精性脂肪性肝病的生物标志物。Nair 等人的研究发现，一个健康的人口腔呼出气体中乙醇的浓度低于 380 ppb，而中毒或脂肪肝疾病的口腔呼出乙醇气体浓度甚至超过 2300 ppb [1] [2] [3] [4]。因此，开发能够在低浓度下快速可靠地检测乙醇的高灵敏度室温传感器，对于非酒精性脂肪性肝病的诊疗具有重要意义[5]。

近年来，金属氧化物半导体气体传感器因其灵敏度高、响应/恢复时间短、易于制造、稳定性高、价格低廉等等突出优势而备受关注[6] [7]。ZnO 一种典型的 n 型金属氧化物半导体材料，具有 3.37 eV 的宽带隙、高电子迁移率、丰富的氧空位，被认为是极具发展前景的气敏材料[8] [9] [10] [11]。例如，Zhao 等人通过水热法制备了一维 ZnO 纳米棒材料，在 300℃ 工作温度下对 100 ppm 乙醇气体的响应值为 45 [12]。Wang 等人利用晶体模板法制备了三维有序大孔 ZnO/In 纳米结构，当 In 的掺杂量为 5% 时，250℃ 工作温度下材料对 100 ppm 乙醇气体的气敏响应值达到最高 88 [13]。Li 等人采用水热法制备颗粒状纳米 ZnO，通过掺杂碳纤维(carbon nanofibers, CNFs)构建 ZnO-CNF 异质界面，使 ZnO 传感器的灵敏度得到大幅度提高且工作温度呈现降低的趋势，其中 3%-CNTs/ZnO 复合材料在最佳工作温度 360℃ 下对乙醇浓度为 100 ppm 的响应值为 98.329，是纯纳米 ZnO 的 2.5 倍[14]。

近年来，研究者通过多种方法来改善 ZnO 传感器传感性能，包括贵金属纳米颗粒功能化、紫外激活、构建异质结结构等方法。其中，通过与半导体或高导电性材料耦合来构建异质结结构是一种流行和实用的策略。异质结是两种性质不同的半导体材料通过一定的生长方式所形成的界面区域。根据接触势垒理论，两种气敏材料接触时，能带会随费米能级的移动发生变化，在接触界面形成耗尽区和接触势垒。而异质结界面对周围环境，如气体吸附等非常敏感，这有利于增强半导体气体传感器的气敏性能。二维纳

米异质结构材料因为异质界面效应、比表面积大等特点，显示出了较高的气敏性和功能可设计性。比如，Tong 等人证实了由于 Pd-SnO₂ 肖特基势垒的作用，Pd 掺杂的 SnO₂-NiO 薄膜对 50 ppm 乙醇的响应为 12，比 Pd 涂覆的 SnO₂-NiO 薄膜高 8 倍[15]。Wang 等人构建了基于 NiCo₂O₄@SnO₂ 异质结构材料的乙醇传感器，在 160℃下对乙醇气体线性检测范围为 20~5000 ppm，对应的响应度为 2.12~16.18 [16]。上述结果证实了异质结构对于降低反应温度，提高测试精确度，扩大检测范围等方面的显著效果。虽然异质结构材料在乙醇检测上取得了一些进展，但是对较低温度、ppb 级的口腔呼出乙醇的检测还有待研究。

ZnO 纳米材料在乙醇检测中表现出优异的性能，基于此，我们选用具有高比表面积的二维 ZnO 纳米材料为敏感材料，提出一种新的方法来构建异质界面清晰的 ZnO-CNF 的异质结构，充分发挥异质结构各组分的敏感特性，结合异质界面的优势，实现高灵敏度、低检测限的乙醇气体传感器的研制。本研究为异质结结构乙醇气体传感器的构建提供了一种有前景的方法。

2. 实验试剂和方法

2.1. 电解液制备

采用市购的七水合硫酸锌(ZnSO₄·7H₂O)、和硝酸(HNO₃)制备电解质溶液。所有试剂均为分析级试剂，未进一步纯化即可使用。电极采用纯度为 99.99%，厚度 15 μm，宽度为 1 mm 的锌箔，衬底采用 18 mm × 18 mm 的盖玻片。首先将 0.2875 g ZnSO₄·7H₂O 溶解在 19.99 mL 去离子水(电阻率 18.2 MΩ)中，充分搅拌电解液，然后在电解液中加入 10 μL 的硝酸，调节电解液的 pH 值，最后加入适量 CNF 并进行超声，使 CNF 分散均匀。

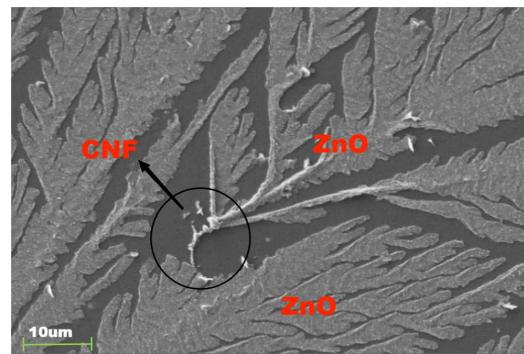
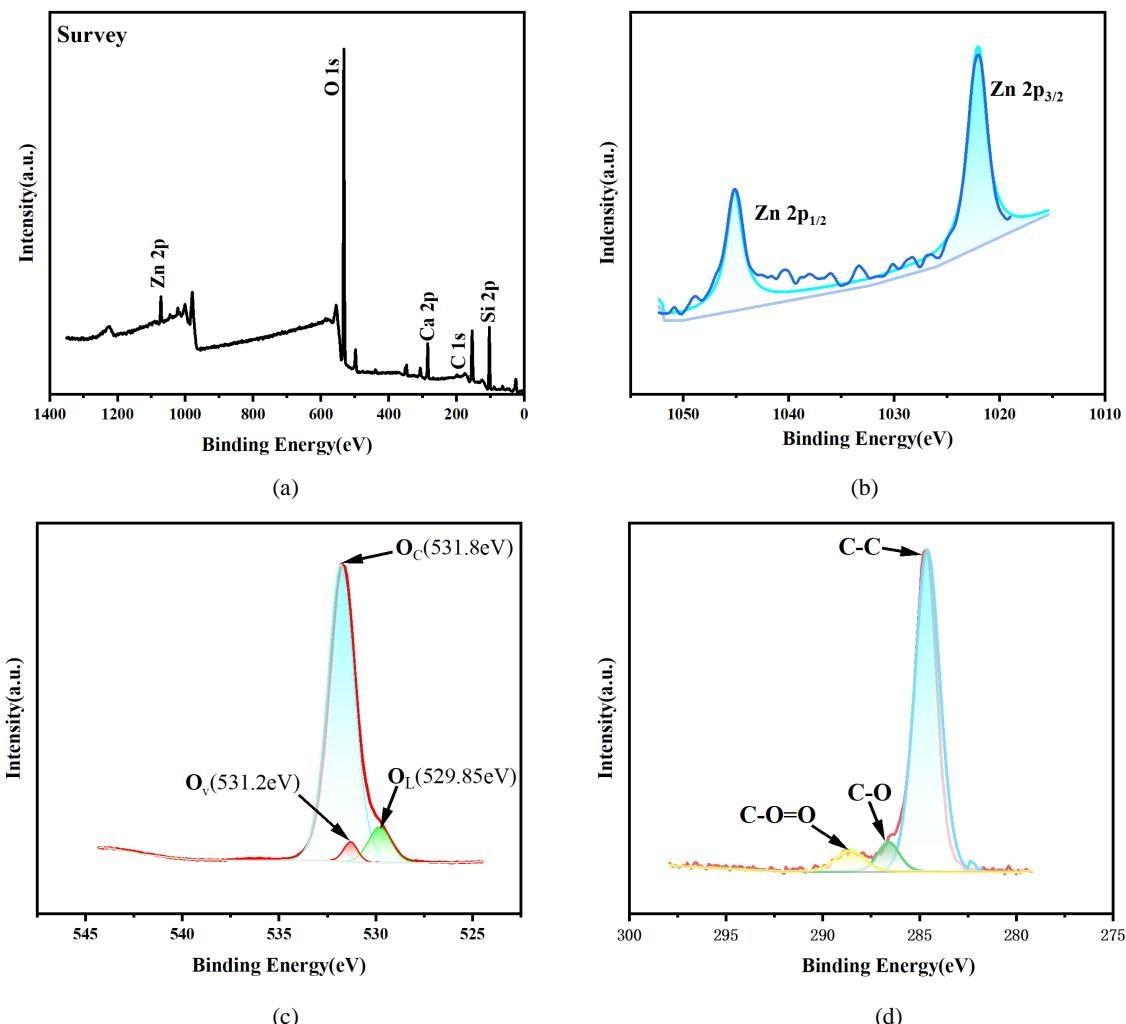
2.2. ZnO-CNF 异质结构建

通过准二维电化学沉积系统构建 ZnO-CNF 异质结结构。首先，将硅片放置在生长室底部元件上，然后在硅片上放置盖玻片衬底，并在盖玻片上平行放置两个锌电极。将 25 μL 的电解质溶液滴在两个电极之间的盖玻片上，再用另一个盖玻片覆盖两个电极。利用低温循环水浴控制生长室的温度以冻结电解质，两个盖玻片之间形成超薄冰层，两个盖玻片和冰层之间形成两个超薄浓缩电解质层(沉积空间厚度约为 300 nm)。在此过程中，通过光学显微镜实时观察样品的生长过程。开始沉积时，向两极施加 300 mV 的直流电压，Zn²⁺在电场的作用下向阴极移动，并被还原为 ZnO。Zn²⁺在沉积物的前端不断被还原，推动 ZnO 向阳极生长。并且，在此过程中，沉积纳米线会与溶液中导电性极好的 CNF 生长到一起，形成具有清晰异质界面的 ZnO-CNF 异质结构。沉积过程完成后，将沉积了 ZnO-CNF 异质结构的盖玻片取出，用去离子水清洗 2~3 次。通过真空离子溅射仪，在掩模版的辅助下对 ZnO-CNF 异质结构表面进行 Au 电极沉积。用电学测试系统测试不同条件下器件对乙醇的探测性能，提取了关键气敏参数，如灵敏度、响应度、检测限等。

3. 结果与讨论

利用准二维原位电化学沉积技术构建 ZnO-CNF 异质结构结构，电沉积过程通过施加直流电使 ZnO 沉积，在 ZnO 纳米材料不断向前生长的过程中，CNF 因其优越的导电性与 ZnO 生长到一起，如图 1 所示。SEM 图像表明样品结构为二维片状形貌，整体有方向性，并且 CNF 在结构中的位置可以清晰辨认出。ZnO 是 n 型半导体，CNF 是弱 p 型半导体[17]，因此，在 ZnO-CNF 接触界面形成了 p-n 结。

ZnO-CNF 异质结构的 X 射线光电子能谱(XPS)如图 2 所示。图 2(a)中 ZnO-CNF 的总光谱显示 ZnO-CNF 中存在 Zn、O、C、Ca、Si 原子。图 2(b)中 Zn 2p 谱显示了两个对称的峰，其中 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 的位置分别为 1022.1 eV 和 1045.2 eV，对应于 Zn²⁺氧化态，对应 Zn(II)离子结合能。两个峰的差值为

**Figure 1.** SEM image of ZnO-CNF heterostructures**图 1.** ZnO-CNF 异质结构的 SEM 图像**Figure 2.** (a) XPS spectra of ZnO-CNF heterostructures; (b)~(d) The fine spectra of Zn 2p; O 1s and C 1s**图 2.** (a) ZnO-CNF 异质结构的 XPS 谱图; (b)~(d) Zn 2p; O 1s 和 C 1s 的精细光谱

23.1 eV, 与文献中 ZnO 的分裂能一致[17]。图 2(c)显示了 O 1s 能级光谱, 其是一个宽的不对称峰, 说明 O 1s 中有不止一个化学键。利用高斯 - 洛伦兹拟合得到解卷积的 3 个峰, 分别位于 529.85 eV、531.2 eV

和 531.8 eV 处，分别与晶格氧(O_L)、氧空位(O_V)、化学吸附氧(O_C)有关。显然，ZnO-CNF 样品的主峰是化学吸附氧 O_C ，表明在大气环境中，ZnO-CNF 异质结构表面吸附了氧，这与后面电学特性结果分析一致。图 2(d)显示 C 1s 能谱解卷积为三个分量，在 284.8 eV 处的第一个峰是 C-C 键，被认为来自无定型碳相或外源碳，在 288.7 eV 处的第二个峰是 C-O 基团的特征峰，在 288.7 eV 处的最后一个峰是 O-C=O 峰。这些结果进一步证明了制成的材料是由 ZnO 和 CNF 组成的。

由于 ZnO-CNF 样品本身电阻较大，约为 $10^7\sim10^8 \Omega$ ，电阻可调节范围较大，更有利于材料在气敏方面的应用。在 200℃ 条件下，利用四探针测试法对基于 ZnO-CNF 异质结构的乙醇传感器的感知性能进行了表征，如图 3 所示。图 3(a)所示的 I-t 曲线为 ZnO-CNF 异质结构对低浓度乙醇蒸汽的响应曲线，施加的电压为 5 V。如图 3(a)所示，130 s 时打入乙醇，使测试腔内乙醇浓度为 100 ppb，此时传感器电流明显升高，说明这种材料在 200℃ 下对乙醇具有明显响应，响应速度快；在 290 s 后，电流趋于稳定，响应度达到最大值。定义响应度为 C ，初始电流为 I_0 ，材料与乙醇反应结束后的电流为 I ，则 $C=(I-I_0)/I_0 * 100\%$ 。该传感器对 100 ppb 乙醇气体响应度约为 460。在 330 s 时第二次注入一定量的乙醇，使测试腔内乙醇浓度达到 1000 ppb。乙醇注入后，电流再一次出现明显提升，器件对 1000 ppb 的乙醇响应非常明显，最大饱和电流达到 2.2 mA，反应时间约为 1000 s，响应度约为 2000。体现了器件对低浓度乙醇具有较高的敏感性。图 3(b)所示的曲线为该结构在乙醇浓度为 10 ppm 的响应曲线。在注入 10 ppm 后，电流急剧增大，响应时间为 80 s，电流达到最大值，持续 30 s，响应度为 4900。310 s 后，电流略有减小，说明这种器件的性能在较高浓度乙醇的检测方面也是优异的。

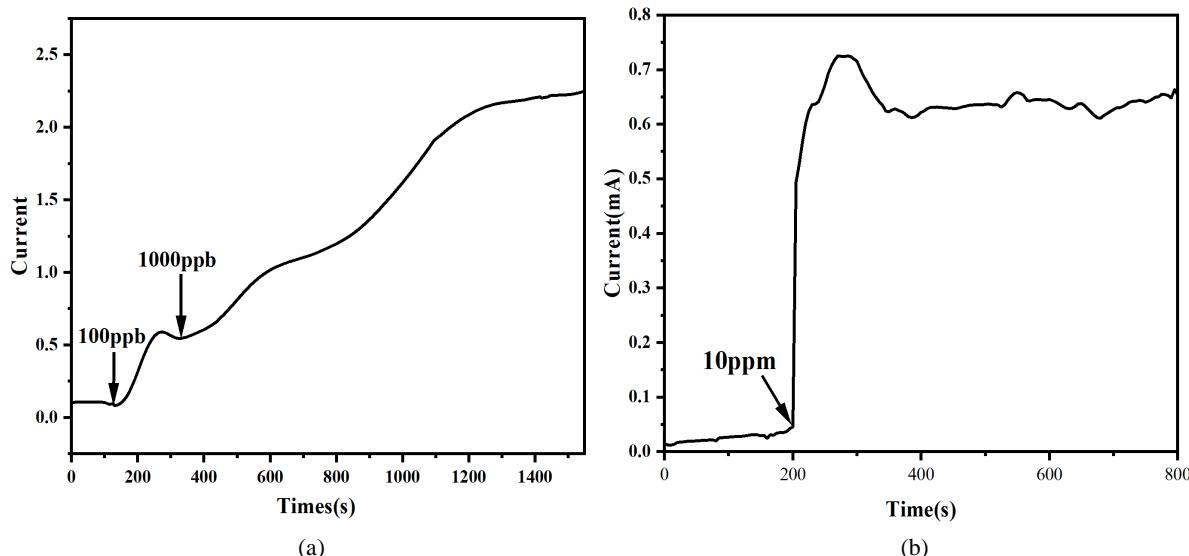


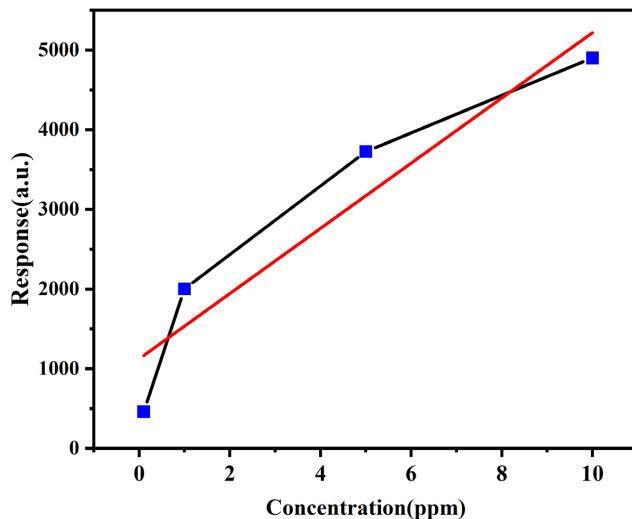
Figure 3. Gas detection based on ZnO-CNF heterostructure; (a) Response of the sensor to low concentrations of ethanol gas (100 ppb, 1000 ppb); (b) Dynamic reaction of the sensor to 10 ppm ethanol gas.

图 3. 基于 ZnO-CNF 异质结构的气体检测；(a) 传感器对低浓度乙醇气体(浓度为 100 ppb、1000 ppb)的响应；(b) 传感器对 10 ppm 乙醇气体的动态响应

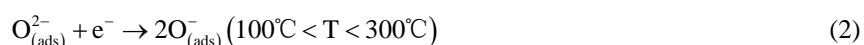
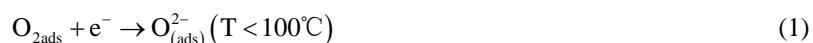
分别在乙醇浓度为 100 ppb、1 ppm、5 ppm 和 10 ppm 的条件下，对器件施加 5 V 偏压，在 200℃ 下进行检测并计算其响应度。在同一浓度条件下取不同样品进行多次测量，并求取其响应度的平均值，结果如表 1 所示。图 4 中的曲线关系为响应度随乙醇浓度的变化关系图。结果表明，ZnO-CNF 异质结构对乙醇气体浓度的响应在 0.1~10 ppm 范围内基本呈现线性特点，该浓度完全覆盖了非酒精性脂肪肝疾病患者口腔呼出乙醇的浓度范围(100 ppb~10 ppm)，证实了该器件对口腔呼出乙醇检测的可能性。

Table 1. Average responsiveness of ZnO-CNF heterostructures to different concentrations of ethanol gas at 200°C (100 ppb, 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm)**表 1.** 200°C 下 ZnO-CNF 异质结构对不同浓度乙醇气体的响应度(浓度为 100 ppb、1 ppm、5 ppm、10 ppm)

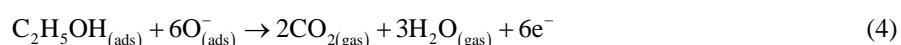
乙醇气体浓度	100 ppb	1 ppm	5 ppm	10 ppm
响应度	460	2000	3725	4900

**Figure 4.** ZnO-CNF heterostructure performance study line**图 4.** ZnO-CNF 异质结构性能研究图线

在本工作中，所制备的 ZnO-CNF 异质结构对乙醇气体具有响应度高、操作温度低、响应快的特点，这主要归因于 n 型 ZnO 和 p 型 CNF 的功函数分别为 5.2 eV [18] 和 4.6 eV [19]，当它们接触时，电子由 CNF 向 ZnO 转移，在接触界面两侧分别形成了电子积累层和空穴积累层。在空气环境中，氧分子吸附在 ZnO 表面，从 ZnO 的导带捕获自由电子，成为氧离子。在不同温度下，氧离子可以以不同形式的 $O_{2(\text{ads})}^-$ ， $O_{(\text{ads})}^-$ 和 $O_{(\text{ads})}^{2-}$ 被吸附，相关反应可表示为[20] [21]，



因此，随着氧化锌中自由电子的减少，和 ZnO 表面氧离子的吸附，接触界面载流子积累区变窄。当注入乙醇气体时，乙醇分子与氧离子反应生成 CO_2 和 H_2O ，并释放自由电子到 ZnO 中，反应式可表示为[22]，



这些释放的电子使积累区变宽，有效的降低了器件的总电阻，电流升高。ZnO-CNF 接触前，接触后在空气和乙醇气体下的能带图分别如图 5(a)、图 5(b) 和图 5(c) 所示。该 ZnO-CNF 异质结气体传感器在 200°C 不同浓度的乙醇气体下，电流(电阻)随气体浓度增加而增大。主要是因为，高浓度乙醇气体，对界面接触特性的调控更强，产生了更大的电流变化。

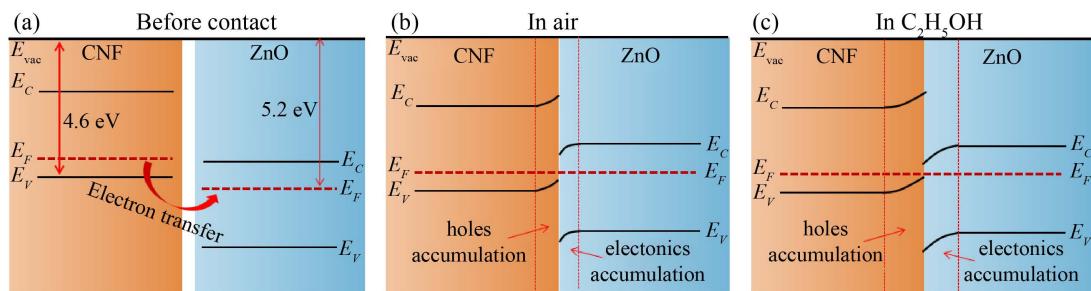


Figure 5. Band structures of ZnO-CNF before contact (a); in air and (b) in ethanol gas (c) after contact.

图 5. ZnO-CNF 的能带图接触前(a); 接触后在空气中(b)和在乙醇气体中(c)

4. 结论

本工作通过准二维电化学沉积法成功制备了 ZnO-CNF 异质结构, 基于此结构设计了乙醇气体分子探测器件, 并进行乙醇线性敏感特性的研究。研究结果表明, 清晰异质界面异质结的构建, 对于降低工作温度, 提高灵敏度和响应度, 降低检测限, 具有重要意义。该异质结构在 200℃的乙醇气体检测中性能优异, 检测时间较短, 线性检测范围为 0.1 ppm~10 ppm, 满足人体呼出乙醇的检测条件。该器件结构简单, 成本低, 生产工艺相对容易, 具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] Jacquinot, P., Hodgson, A.W.E., Müller, B., Wehrlib, B. and Hauser, P.C. (1999) Amperometric Detection of Gaseous Ethanol and Acetaldehyde at Low Concentrations on an Au-Nafion Electrode. *Analyst*, **124**, 871-876. <https://doi.org/10.1039/a809685f>
- [2] Nahirny, E.P., Bergamini, M.F. and Marcolino-Junior, L.H. (2020) Improvement in the Performance of an Electrochemical Sensor for Ethanol Determination by Chemical Treatment of Graphite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **877**, Article ID: 114659. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114659>
- [3] Liu, D., Kumar, R., Wei, F., Han, W., Mallik, A. K., Yuan, J., Wan, S., He, X., Kang, Z., Li, F., Yu, C., Farrella, G., Semenova, Y. and Wu, Q. (2018) High Sensitivity Optical Fiber Sensors for Simultaneous Measurement of Methanol and Ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **271**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.106>
- [4] Rotariu, L., Bala, C. and Magearu, V. (2004) New Potentiometric Microbial Biosensor for Ethanol Determination in Alcoholic Beverages. *Analytica Chimica Acta*, **513**, 119-123. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.12.048>
- [5] 宋增良, 冯金森, 郭硕, 王晓冰. 血液中酒精含量检测方法及标准物质研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(19): 29-30.
- [6] Jeong, S.-Y., Kim, J.-S. and Lee, J.-H. (2020) Rational Design of Semiconductor-Based Chemiresistors and their Libraries for Next-Generation Artificial Olfaction. *Advanced Materials*, **32**, Article ID: 2002075. <https://doi.org/10.1002/adma.202002075>
- [7] Zhu, Y., Zhao, Y., Ma, J., Cheng, X., Xie, J., Xu, P., Liu, H., Liu, H., Zhang, H., Wu, M., Elzatahry, A.A., Alghamdi, A., Deng, Y. and Zhao, D. (2017) Mesoporous Tungsten Oxides with Crystalline Framework for Highly Sensitive and Selective Detection of Foodborne Pathogens. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 10365-10373. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04221>
- [8] Wang, P., Dong, T., Jia, C. and Yang, P. (2019) Ultraselective Acetone-Gas Sensor Based ZnO Flowers Functionalized by Au Nanoparticle Loading on Certain Facet. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **288**, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.095>
- [9] Yu, S., Zhang, H., Chen, C. and Lin, C. (2019) Investigation of Humidity Sensor Based on Au Modified ZnO Nano-sheets via Hydrothermal Method and First Principle. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **287**, 526-534. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.089>
- [10] Shen, Z., Zhang, X., Ma, X., Chen, Y., Liu, M., Chen, C., et al. (2018) Synthesis of Hierarchical 3D Porous ZnO Microspheres Decorated by Ultra-Small Au Nanoparticles and Its Highly Enhanced Acetylene Gas Sensing Ability. *Journal of Alloys and Compounds*, **731**, 1029-1036. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.156>
- [11] Na, H.-B., Zhang, X.-F., Deng, Z.-P., Xu, Y.-M., Huo, L.-H. and Gao, S. (2019) Large-Scale Synthesis of Hierarchi-

- cally Porous ZnO Hollow Tubule for Fast Response to ppb-Level H₂S Gas. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 11627-11635. <https://doi.org/10.1021/acsmi.9b00173>
- [12] Zhao, J., Zou, X., Zhou, L., Feng, L.-L., et al. (2013) Precursor-Mediated Synthesis and Sensing Properties of Wurtzite ZnO Microspheres Composed of Radially Aligned Porous Nanorods. *Dalton Transactions*, **42**, 14357-14360. <https://doi.org/10.1039/c3dt51754c>
- [13] Wang, Z., Tian, Z., Han, D. and Gu, H. (2016) Highly Sensitive and Selective Ethanol Sensor Fabricated with In-Doped 3DOM ZnO. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 5466-5747. <https://doi.org/10.1021/acsmi.6b00339>
- [14] 李客, 李林萍, 曹治中, 刘延辉. 碳纳米管掺杂 ZnO 复合材料的乙醇气敏特性研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(1): 152-155.
- [15] 全伟光. 基于 MEMS 技术的金属氧化物半导体 p-n 异质结乙醇微型传感器[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [16] Wang, Q., Bai, J., Huang, B., Hu, Q., et al. (2019) Design of NiCo₂O₄@SnO₂ Heterostructure Nanofiber and Their Low Temperature Ethanol Sensing Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **791**, 1025-1032. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.364>
- [17] Zhang, P., Shao, C., Zhang, Z., Zhang, M., Mu, J., Guo, Z. and Liu, Y. (2011) In Situ Assembly of Well-Dispersed Ag Nanoparticles (AgNPs) on Electrospun Carbon Nanofibers (CNFs) for Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. *Nanoscale*, **3**, 3357-3363. <https://doi.org/10.1039/c1nr10405e>
- [18] Liu, Y., Zhong, M., Shan, G., Li, Y., Huang, B. and Yang, G. (2008) Biocompatible ZnO/Au Nanocomposites for Ultrasensitive DNA Detection Using Resonance Raman Scattering. *Journal of Physical Chemistry B*, **112**, 6484-6489. <https://doi.org/10.1021/jp710399d>
- [19] Kang, J., Shin, D.H., Yun, K.N., Masud, F.A., Lee, C.J. and Kim, M.J. (2014) Super Growth of Vertically-Aligned Carbon Nanofibers and Their Field Emission Properties. *Carbon*, **79**, 149-155. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.054>
- [20] Chou, P.-C., Chen, H.-I., Liu, I.-P. and Chen, C.-C. (2015) On the Ammonia Gas Sensing Performance of a RF Sputtered NiO Thin-Film Sensor. *IEEE Sensors Journal*, **15**, 3711-3715. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2391286>
- [21] Lee, S.-K., Chang, D. and Kim, S.W. (2014) Gas Sensors Based on Carbon Nanoflake/tin Oxide Composites for Ammonia Detection. *Journal of Hazardous Materials*, **268**, 110-114. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.049>
- [22] Kuchi, P.S., Roshan, H. and Sheikhi, M.H. (2020) A Novel Room Temperature Ethanol Sensor Based on PbS: SnS₂ Nanocomposite with Enhanced Ethanol Sensing Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **816**, Article ID: 152666. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152666>