

**MINISTERUL EDUCAȚIEI, CULTURII ȘI CERCETĂRII AL REPUBLICII MOLDOVA**  
**Universitatea Tehnică a Moldovei**  
**Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică**  
**Departamentul Microelectronică și Nanotehnologii**

Admis la susținere

Șef departament: prof.univ.dr. hab. Lupan Oleg

\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2020

**Proprietățile senzoriale ale nanostructurilor bazate pe  
oxizi metalici**

**Teză de master**

Student: \_\_\_\_\_ (**Vrabie Alexei**)

Conducător: \_\_\_\_\_ (**Trofim Viorel**)

**Chișinău – 2020**

## REZUMAT

la teza de master cu tema „Proprietățile senzoriale ale nanostructurilor bazate pe oxizi metalici”

Lucrarea cuprinde 3 capitole, 47 figuri, 32 surse bibliografice,

**Scopul lucrării** este de a cerceta proprietățile senzoriale ale nanostructurilor bazate pe dioxid de titan dopate cu nanopuncte de Ag și Au și de a analiza care dintre gazele studiate (Hidrogen, Metan, Metanol, vapori de Etanol, vapori de Acetonă, vapori de 2-Propanol și vapori de n-Butanol) va demonstra cel mai bun procentaj de răspuns.

**Domeniul de cercetare** îl constituie obținerea unor senzori de gaze pe baza nanopeliculelor de dioxid de titan cu proprietăți senzoriale superioare (timp de răspuns, selectibilitate, temperatură de operare) datorită diferitor concentrații de dopare cu nanopuncte de argint și aur.

**Originalitate științifică** este de a dopa nanopelicula de dioxid de titan cu diferite niveluri de nanopuncte de argint și aur pentru a primi o selectibilitate mai bună la diferite gaze precum speciile de alcooli.

Teza cuprinde în sine introducere, trei capitole, concluzii și bibliografie.

**Capitolul 1** descrie aspecte teoretice despre nanosenzori și clasificarea lor, proprietăți de bază și principii de detectare, structura și modul de sinteză a nanostructurilor de  $\text{TiO}_2$ .

**Capitolul 2** descrie analizarea răspunsurilor probelor obținute cu diferite niveluri de dopare cu Ag și Au.

**Capitolul 3** descrie generalizarea rezultatelor obținute în formă de grafice, comparându-le după diferite aspecte, precum sensibilitatea cea mai bună la un gaz particular, generalizarea și compararea a probelor între ele la o anumită temperatură ( $325^\circ\text{C}$  și  $350^\circ\text{C}$ ).

**În concluzie** se remarcă că scopul principal al tezei a fost realizat. Au fost cercetate proprietățile senzoriale ale nanopeliculelor de dioxid de titan.

## ANNOTATION

for the master's thesis with the title "Sensory properties of metal oxides based nanostructures"

The goal of the paper is to investigate the sensory properties of titanium dioxide-based nanostructures doped with Ag and Au nanoparticles and to analyze which of the studied gases (Hydrogen, Methane, Methanol, Ethanol vapors, Acetone vapors, 2-Propanol vapors and n-Butanol vapors) will achieve the best response rate.

The field of research is to obtain gas sensors based on titanium dioxide nanofilms with superior sensory properties (response time, selectivity, operating temperature) due to different concentrations of doping with silver and gold nanoparticles.

The scientific innovation of this paper is the doping of the titanium dioxide nanofilms with different levels of silver and gold nanoparticles to get better selectivity to different gases such as alcohol species.

The thesis contains introduction, three chapters, conclusions and a bibliography list.

Chapter 1 describes theoretical aspects of nanosensors and their classification, basic properties and detection principles, structure and synthesis of TiO<sub>2</sub> nanostructures.

Chapter 2 describes the analysis of the responses of the samples obtained with different levels of doping with Ag and Au.

Chapter 3 describes the generalization of the results obtained in the form of graphs, comparing them according to different aspects, such as the best sensitivity to a particular gas, the generalization and the comparison of the samples between themselves at a certain temperature (325°C și 350°C ).

In conclusion, it is noted that the main purpose of the thesis was achieved. The sensory properties of titanium dioxide nanofilms were investigated.

## CUPRINS

|  |    |    |
|--|----|----|
| INTRODUCERE.....   | 9  |    |
| I. STUDIAREA LITERATURII DIN DOMENIUL SINTEZEI ȘI CERCETĂRII   |    |    |
| NANOSENZORILOR .....   | 10 |    |
| 1.1. Elementele de bază ale unui senzor de gaze .....  | 10 |    |
| 1.1.1. Caracteristici ale unui senzor de gaze.....   | 10 |    |
| 1.1.2. Parametri de influență .....  | 12 |    |
| 1.2. Nanosenzori și clasificarea lor .....   | 12 |    |
| 1.2.1. Oxizi metalici.....   | 13 |    |
| 1.2.2. Nanosenzori Metalici .....  | 15 |    |
| 1.2.3. Siliciu cristalin .....   | 17 |    |
| 1.2.4. Nanosenzori bazați pe polimeri .....  | 19 |    |
| 1.2.5. Nanosenzori bazați pe carbon .....  | 20 |    |
| 1.3. Proprietăți de bază și principii de detectare a gazelor pentru dispozitive cu pelicule subțiri nanostructurate.....   | 21 |    |
| 1.3.1. Principiile de depistare de gaze pentru dispozitive de detectare.....   | 21 |    |
| 1.4. Provocări pentru senzori de gaze bazate pe pelicule subțiri .....   | 24 |    |
| 1.5. Structura TiO <sub>2</sub> .....  | 25 |    |
| 1.6. Fabricarea nanostructurilor bazate pe TiO <sub>2</sub> .....  | 28 |    |
| 1.6.1. Metodele CVD și ALD .....   | 29 |    |
| 1.6.2. Reacții fazei solide.....   | 30 |    |
| 1.6.3. Depunerea electrochimică.....   | 30 |    |
| 1.6.4. Depunerea chimică.....  | 32 |    |
| 1.6.5. Tehnica hidrotermală/Solvotermală.....  | 33 |    |
| 1.6.6. Metoda Sol-Gel.....   | 34 |    |
| 1.6.7. Electrospinning .....   | 34 |    |
| II. ANALIZA PROPRIETĂȚILOR SENZORIALE ALE NANOSTRUCTURILOR DE DIOXID DE TITAN DOPATE CU NANOPUNCTE DE Ag ȘI Au .....   |    | 36 |
| 2.1. Analiza probei de TiO <sub>2</sub> tratată termic la temperatura de 600°C, dopată cu nanopuncte de Ag și Au.....  | 37 |    |
| 2.2. Analiza probei de TiO <sub>2</sub> tratată termic la temperatura de 600°C, dopată cu nanopuncte de Ag și Au cu doparea la nivel mai mare pentru Au (AgAu1)..... | 39 |    |

|  |    |
|--|----|
| 2.3. Analiza probei de TiO <sub>2</sub> tratată termic la temperatura de 600°C, dopată cu nanopuncte de Ag și Au cu doparea la nivel mai mare pentru Au (AgAu1) (a doua probă din același set) ..... | 42 |
| 2.4. Analiza probei de TiO <sub>2</sub> tratată termic la temperatura de 600°C, dopată cu nanopuncte de Ag și Au cu doparea la nivel mai mare pentru Ag (Ag2Au1).....                                | 45 |
| 2.5. Analiza unei probe speciale de TiO <sub>2</sub> tratată termic la temperatura de 625°C în decurs de 2 ore .....   | 48 |
| 2.6. Analiza probei de TiO <sub>2</sub> tratată termic la temperatura de 625°C, dopată cu nanopuncte de Ag și Au cu doparea la nivel mai mare pentru Au (AgAu3).....                                 | 52 |
| 2.7. Analiza probei de TiO <sub>2</sub> tratată termic la temperatura de 625°C, dopată cu nanopuncte de Au cu doparea la nivel de (Au2).....   | 55 |
| <b>III. COMPARAREA REZULTATELOR OBȚINUTE ÎN URMA CERCETĂRII</b>  |    |
| <b>NANOSTRUCTURILOR DE DIOXID DE TITAN DOPATE CU NANOPUNCTE DE Ag ȘI Au.....</b>   |    |
| 3.1. Generalizarea 2-Propanolului pentru toate nanopeliculele cercetate .....  | 60 |
| 3.2. Generalizarea Etanolului pentru toate nanopeliculele cercetate .....  | 61 |
| 3.3. Generalizarea probelor P13FR și Au2 la temperatura de 325°C și 350°C pentru un set de gaze.....   | 62 |
| 3.4. Generalizarea gazelor de Etanol, 2-Propanol și n-Butanol la temperatura de 350°C pentru probele tratate termic la temperatura de 600°C și 625°C .....   | 63 |
| CONCLUZII .....  | 64 |
| BIBLIOGRAFIE .....   | 65 |

## INTRODUCERE

Monitorizarea calității aerului este o necesitate a lumii moderne din cauza poluării crescute în formă de biohazarduri, siguranța alimentară, gaze toxice ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , etanol, metanol, etc.) prezente în mediu înconjurător și metalele grele prezente în apă [1]. Astfel, monitorizarea acestor gaze toxice este una din cele mai importante cerințe pentru siguranța lumii, militare și scopuri industriale. Monitorizarea și detectarea a acestor gaze toxice poate fi făcută de către detectoare de gaze. Dezvoltarea senzorilor ultrarapide, receptive și recuperabile este un scop primar.

În anii recentți, hidrogenul devine un prim candidat pentru sursă de energie regenerabilă datorită densității sale de energie foarte înalte (122 kJ/g). Însă,  $\text{H}_2$  este foarte inflamabil. Unile gaze toxice poluante precum  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$ , etanol și metanol sunt cel mai des produși în mediu de către mașini, surse de energie și centrale electrice ce folosesc combustilul fosil.  $\text{NO}_2$  este unul din gaze periculoase produse în timpul arderii combustibilului fosil. Când  $\text{NO}_2$  interacționează cu umezeala, el formează ploii acide care sunt foarte dăunătoare pentru ecosisteme. Sistemul nervos central al omului și sistemul circulator poate fi afectat de către vapori de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), care ar putea cauza dureri de cap, amețeli, greață, vomă, pierderea vederii, și chiar posibilitatea decesului în dependență de nivelul de expunere. În aditie, acidul acetic ca un acid organic și incolor este material periculos care poate deteriora organele interne.

Există câțiva parametri importanți pentru senzori de gaz precum sensibilitatea, timpul de răspuns și recuperare, limita de detecție joasă și selectivitatea. Mult progres a fost făcut în domeniul detectării de gaze. Totuși, niciun material nu poate îndeplini toți acești parametri. Speciile adsorbite pe suprafața materialului senzitiv la gaze degradează semnificativ performanțele senzorului. Aceste specii adsorbite pot fi eliminate prin încălzire. Însă această de asemenea reduce sensibilitatea și este favorabilă doar la temperaturi înalte. De asemenea structurile hibride pot spori performanța detectării gazelor în nanostructuri TMD și MOS (Transition metal dichalcogenides, Metal Oxide Semiconductor). De fapt, multe cercetări au fost făcute în ultimile două decenii asupra materialelor semiconductoare ca materiale de detectare de gaze și este cert că savanții vor continua investigațiile lor în anii următori și această ramură a științei va continua să fie un subiect fierbinte de cercetare.

Hidrogenul gazos ( $\text{H}_2$ ) este cel mai ușor element chimic în tabelul periodic. Sub presiune standardă și condiții de temperatură, hidrogenul gazos este un gaz biatomic, incolor, inodor, nemetalic cu proprietăți extrem de inflamabile. Astfel, cercetarea asupra detecției rapide a acestui gaz de către semiconductori precum nanostructuri a fost una din cele mai mari provocări în studierea senzorilor de gaze.

## Bibliografie

1. HORD J. *Is hydrogen a safe fuel?* Int. J. Hydrog. Energy 3, 1978, 157286.
2. SZE R. *Semiconductor Sensor*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1994.
3. FIELDS L. L., ZHENG J. P., CHENG Y., și XIONG P. “*Roomtemperature low-power hydrogen sensor based on a single tin dioxide nanobelt,*” Applied Physics Letters, vol. 88, no. 26, Article ID 263102, 2006.
4. LAW M., KIND H., MESSER B., KIM F. și YANG P. “*Photochemical sensing of NO<sub>2</sub> with SnO<sub>2</sub> nanoribbon nanosensors at room temperature,*” Angewandte Chemie International Edition, vol. 41, no. 13, pp. 2405–2408, 2002.
5. MANGKORNTONG N. și THEPNURAT M. “*A single SnO<sub>2</sub>, nanowire gas sensor,*” Chiang Mai University Journal of Natural Sciences, vol. 7, pp. 165–170, 2008.
6. COMINI E., FAGLIA G., SBERVEGLIERI G., PAN Z., și WANG Z. L. “*Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts,*” Applied Physics Letters, vol. 81, no. 10, p. 1869, 2002.
7. KOLMAKOV A., ZHANG Y., CHENG G., și MOSKOVITS M. “*Detection of CO and O<sub>2</sub> using tin oxide nanowire sensors,*” Advanced Materials, vol. 15, no. 12, pp. 997–1000, 2003.
8. NERI G., BONAVIDA A., MICALI G., et al. “*Ethanol sensors based on Pt-doped tin oxide nanopowders synthesised by gel-combustion,*” Sensors and Actuators B, vol. 117, no. 1, pp. 196–204, 2006.
9. WALTER E. C., NG K., ZACH M. P., PENNER R. M., și FAVIER F. “*Electronic devices from electrodeposited metal nanowires,*” Microelectronic Engineering, vol. 61-62, pp. 555–561, 2002.
10. MURRAY B. J., WALTER E. C. și PENNER R. M. “*Amine vapor sensing with silver mesowires,*” Nano Letters, vol. 4, no. 4, pp. 665–670, 2004.
11. FAVIER F., WALTER E. C., ZACH M. P., BENTER T., și PENNER R. M. “*Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays,*” Science, vol. 293, no. 5538, pp. 2227–2231, 2001.
12. WANG H. T., KANG B. S., REN F., et al. “*Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods,*” Applied Physics Letters, vol. 86, no. 24, Article ID 243503, 3 pages, 2005.
13. PANCHERI L., OTON C. J., GABURRO Z., SONCINI G., și PAVESI L. “*Very sensitive porous silicon NO<sub>2</sub> sensor,*” Sensors and Actuators B, vol. 89, no. 3, pp. 237–239, 2003.
14. DI FRANCIA G., CASTALDO A., MASSERA E., NASTI I., QUERCIA L., și REA I. “*A very sensitive porous silicon based humidity sensor,*” Sensors and Actuators B, vol. 111-112, pp. 135–139, 2005.

15. MASSERA E., NASTI I., QUERCIA L., REA I. și DI FRANZIA G. “*Improvement of stability and recovery time in porous silicon-based NO<sub>2</sub> sensor,*” *Sensors and Actuators B*, vol. 102, no. 2, pp. 195–197, 2004.
16. ALI N. K., HASHIM M. R., și ABDUL AZIZ A. “*Effects of surface passivation in porous silicon as H<sub>2</sub> gas sensor,*” *Solid State Electronics*, vol. 52, no. 7, pp. 1071–1074, 2008.
17. LEWIS S. E., DEBOER J. R., GOLE J. L. și HESKETH P. J. Hesketh “*Sensitive, selective, and analytical improvements to a porous silicon gas sensor,*” *Sensors and Actuators B*, vol. 110, no. 1, pp. 54–65, 2005.
18. RAHIMI F. și IRAJI ZAD A. “*Characterization of Pd nanoparticle dispersed over porous silicon as a hydrogen sensor,*” *Journal of Physics D*, vol. 40, no. 23, pp. 7201–7209, 2007.
19. MAHMOUDI Be., GABOUZE N., GUERBOUS L., HADDADI M., CHERAGA H., și BELDJILALI K., “*Photoluminescence response of gas sensor based on CH<sub>x</sub>/porous silicon-effect of annealing treatment,*” *Materials Science and Engineering B*, vol. 138, no. 3, pp. 293–297, 2007.
20. HUANCA D. R., RAMIREZ-FERNANDEZ F. J. și SALCEDO W. J. “*Porous silicon optical cavity structure applied to high sensitivity organic solvent sensor,*” *Microelectronics Journal*, vol. 39, no. 3-4, pp. 499–506, 2008.
21. ZHOU X. T., HU J. Q., LI C. P., MA D. D. D., LEE C. S., și LEE S. T. “*Silicon nanowires as chemical sensors,*” *Chemical Physics Letters*, vol. 369, no. 1-2, pp. 220–224, 2003.
22. ZHOU X. T., HU J. Q., LI C. P., MA D. D. D., LEE C. S., și LEE S. T., “*Silicon nanowires as chemical sensors,*” *Chemical Physics Letters*, vol. 369, no. 1-2, pp. 220–224, 2003.
23. PD Harris, Arnold WM, Andrews MK, Partridge AC. *Resistance characteristics of conducting polymer films used in gas sensors.* *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1997 Aug 1;42(3):177-184.
24. ZIADAN KM. *Conducting polymers application.* In: Gomes ADS, editor. *New Polymers for Special Applications.* IntechOpen; September 12th 2012.
25. HANNA VARGHESE S, NAIR R, G NAIR B, HANAJIRI T, MAEKAWA T, YOSHIDA Y, et al. *Sensors based on carbon nanotubes and their applications: A review.* *Current Nanoscience*. 2010 Aug 1;6(4):331-346.
26. GEIM AK, NOVOSELOV KS. *The rise of graphene.* *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. 2010:11-19.
27. JIMENEZ-CADENA G, RIU J, RIUS FX. *Gas sensors based on nanostructured materials.* *Analyst*. 2007;132(11):1083-1099.
28. LU G, OCOLA LE, CHEN J. *Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors.* *Nanotechnology*. 2009 Oct 7;20(44):445502.
29. SCHEDIN F, GEIM AK, MOROZOV SV, Hill EW, BLAKE P, KATSNELSON MI, et al. *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene.* *Nature Materials*. 2007 Sep;6(9):652.



30. CHEN D, FENG H, LI J. *Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications*. Chemical Reviews. 2012 Aug 14;112(11):6027-6053.
31. PREZIOSO S, PERROZZI F, GIANCATERINI L, CANTALINI C, TREOSSI E, PALERMO V, et al. *Graphene oxide as a practical solution to high sensitivity gas sensing*. The Journal of Physical Chemistry C. 2013 May 8;117(20):10683-10690.
32. MAO S, LU G, CHEN J. *Nanocarbonbased gas sensors: Progress and challenges*. Journal of Materials Chemistry A. 2014 Mar 25;2(16):5573-5579.
33. SHANKAR P, RAYAPPAN JB. *Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases—A review*. Science Letters Journal. 2015;4(4):126.
34. JIANG Y, HUANG W, ZHUANG X, TANG Y, YU J. *Thickness modulation on semiconductor towards high performance gas sensors based on organic thin film transistors*. Materials Science and Engineering: B. 2017 Dec 1;226:107-113.
35. XU K, ZENG D, WU J, MAO Q, TIAN S, ZHANG S, et al. *Correlation between microstructure and gas sensing properties of hierarchical porous tin oxide topologically synthesized on coplanar sensors' surface*. Sensors and Actuators B: Chemical. 2014 Dec 15;205:416-425.
36. SURESHKUMAR N., DUTTA A. *Environmental Gas Sensors Based on Nanostructured Thin Films*. Multilayer Thin Films – Versatile Applications for Materials Engineering. p.9.
37. WANG T, HUANG D, YANG Z, XU S, HE G, LI X, et al. *A review on graphenebased gas/vapor sensors with unique properties and potential applications*. Nano-Micro Letters. 2016 Apr 1;8(2):95-119.
38. WANG Y., WU T., ZHOU Y., MENG C., ZHU W. și LIU L. *TiO<sub>2</sub>-Based Nanoheterostructures for Promoting Gas Sensitivity Performance: Designs, Developments, and Prospects*. Published: 27 August 2017. p.2.
39. ZAKRZEWSKA, K. *Gas sensing mechanism of TiO<sub>2</sub>-based thin films*. Vacuum **2004**, 74, 335–338.
40. BAI, J.; ZHOU, B. *Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications*. Chem. Rev. **2014**, 114, 10131–10176.
41. GÖPEL, W.; SCHIERBAUM, K.D. *SnO<sub>2</sub> sensors: Current status and future prospects*. Sens. Actuators B Chem. **1995**, 26, 1–12.
42. BAI, J.; ZHOU, B. *Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications*. Chem. Rev. 2014, 114, 10131–10176.
43. BARRECA, D.; COMINI, E.; FERRUCCI, A.P.; GASPAROTTO, A.; MACCATO, C.; MARAGNO, C.; SBERVEGLIERI, G.; TONDELLO, E. *First example of ZnO-TiO<sub>2</sub> nanocomposites by chemical vapor deposition: Structure, morphology, composition, and gas sensing performances*. Chem. Mater. **2007**, 19, 5642–5649.

44. BARRECA, D.; CARRARO, G.; COMINI, E.; GASPAROTTO, A.; MACCATO, C.; SADA, C.; SBERVEGLIERI, G.; TONDELLO, E. *Novel synthesis and gas sensing performances of CuO-TiO<sub>2</sub> nanocomposites functionalized with Au nanoparticles*. J. Phys. Chem. C **2011**, 115, 10510–10517.
45. KATOCH, A.; KIM, J.H.; KIM, S.S. TiO<sub>2</sub>/ZnO inner/outer double-layer hollow fibers for improved detection of reducing gases. ACS Appl. Mater. Interfaces 2014, 6, 21494–21499.
46. KATOCH, A.; KIM, J.H.; KIM, S.S. *TiO<sub>2</sub>/ZnO inner/outer double-layer hollow fibers for improved detection of reducing gases*. ACS Appl. Mater. Interfaces **2014**, 6, 21494–21499.
47. HUO, K.; LI, Y.; CHEN, R.; GAO, B.; PENG, C.; ZHANG, W.; HU, L.; ZHANG, X.; CHU, P.K. Recyclable non-enzymatic glucose sensor based on Ni/NiTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. ChemPlusChem 2015, 80, 576–582.
48. LIANG, Y.Q.; CUI, Z.D.; ZHU, S.L.; LI, Z.Y.; YANG, X.J.; CHEN, Y.J.; MA, J.M. Design of a highly sensitive ethanol sensor using a nano-coaxial p-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/n-TiO<sub>2</sub> heterojunction synthesized at low temperature. Nanoscale 2013, 5, 10916–10926.
49. LIANG, Y.Q.; CUI, Z.D.; ZHU, S.L.; LI, Z.Y.; YANG, X.J.; CHEN, Y.J.; MA, J.M. *Design of a highly sensitive ethanol sensor using a nano-coaxial p-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/n-TiO<sub>2</sub> heterojunction synthesized at low temperature*. Nanoscale **2013**, 5, 10916–10926.
50. WANG, Y.; WANG, S.; ZHANG, H.; GAO, X.; YANG, J.; WANG, L. Brookite TiO<sub>2</sub> decorated α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoheterostructures with rod morphologies for gas sensor application. J. Mater. Chem. A 2014, 2, 7935–7943.
51. WANG, Y.; LIU, L.; XU, L.; CAO, X.; LI, X.; HUANG, Y.; MENG, C.; WANG, Z.; ZHU, W. *Ag<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> one-dimensional nanoheterostructures for superior solar light photocatalytic activity*. Nanoscale **2014**, 6, 6790–6797.
52. EPIFANI, M.; DÍAZ, R.; FORCE, C.; COMINI, E.; ANDREU, T.; ZAMANI, R.R.; ARBIOL, J.; SICILIANO, P.; FAGLIA, G.; MORANTE, J.R. *Colloidal counterpart of the TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system: A case study of oxide-on-oxide deposition by wet chemical techniques. synthesis, vanadium speciation, and gas-sensing enhancement*. J. Phys. Chem. C **2013**, 117, 20697–20705.
53. LOU, Z.; LI, F.; DENG, J.; WANG, L.; ZHANG, T. *Branch-like hierarchical heterostructure (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>): A novel sensing material for trimethylamine gas sensor*. ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 12310–12316.
54. Lee, S.W.; TAKAHARA, N.; KORPOSH, S.; YANG, D.H.; TOKO, K.; KUNITAKE, T. Nanoassembled thin film gas sensors. III. *sensitive detection of amine odors using TiO<sub>2</sub>/poly(acrylic acid) ultrathin film quartz crystal microbalance sensors*. Anal. Chem. **2010**, 82, 2228–2236.

55. WANG, Y.; LIU, L.; MENG, C.; ZHOU, Y.; GAO, Z.; LI, X.; CAO, X.; XU, L.; ZHU, W. A novel ethanol gas sensor based on TiO<sub>2</sub>/Ag<sub>0.35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> branched nanoheterostructures. *Sci. Rep.* 2016, 6, 33062.