УДК 621.3

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ ПАРОВ БУТАНОЛА

З.Н. АДАМЯН^{*}, А.Г. САЮНЦ, Э.А. ХАЧАТРЯН, В.М. АРУТЮНЯН

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: zad@ysu.am

(Поступила в редакцию 14 декабря 2015 г.)

Исследованы газочувствительные характеристики нанокомпозитных толстопленочных структур на основе покрытых наночастицами из двуокиси олова мультистеночных углеродных нанотрубок (MWCNTs/SnO₂), изготовленных с использованием методов гидротермального синтеза, и золь–гель технологий, а также их комбинацией. Тестовые измерения газового отклика всех изучаемых нанокомпозитных структур, проводимые в смеси воздух/тестируемый газ, показали, что наибольший и одновременно селективный отклик к воздействию паров бутанола по сравнению с другими токсичными и вредными газами, такими как ацетон, толуол, формальдегид, диметилформамид и другими, наблюдался у образцов, полученных гидротермальным синтезом с весовым соотношением компонент 1:4 и 1:200, соответственно. Эти сенсоры характеризуются сравнительно малыми временами отклика и восстановления соответственно около 12 и 100 с, а также относительно низкими рабочими температурами в диапазоне 150–200°С.

1. Введение

Известно, что бутанол находит широкое применение в косметике, текстильной и автомобильной промышленности и др. Воздействие бутанола на организм с концентрациями выше, чем 200 ppm может привести к раздражению глаз, кожи, а также к подавлению центральной нервной системы [1]. Поэтому постоянный мониторинг уровня воздействия паров бутанола необходим и разработка эффективных сенсоров паров бутанола является актуальной проблемой на сегодняшний день.

Общепринятым методом детектирования паров бутанола является газовая хроматография, но связанные с ней большие финансовые затраты, сложный, отнимающий много времени процесс измерений, не всегда удобен для применения. Использование для этой цели металлооксидных тонко- и толстопленочных газовых сенсоров на основе наноструктурных материалов, таких как SnO₂, ZnO, TiO₂, In₂O₃ и WO₃ и их нанокомпозиты [2–11], представляется важным из-за их быстродействия, надежных результатов и низкой стоимости. Размеры частиц, их конфигурация, эффективная площадь поверхности и пористость этих металлооксидов играют первостепенную роль в их газочувствительных характеристиках.

Газовые сенсоры на основе наноструктурных полупроводниковых материалов в виде наночастиц, нанопроволок, нанополос, поликристаллических нанотрубок, нанопалочек, наноямок [10–14] или их нанокомпозитов с углеродными нанотрубками (CNTs) [15–17] считаются наиболее перспективными. Благодаря введению CNTs в металлооксидный базовый материал или нанесению металлооксидных наночастиц на стенки нанотрубок эффективная площадь поверхности таких газочувствительных нанокомпозитов возрастает [18]. Более того, появляются дополнительные наноканавки в виде полых CNTs, что способствует диффузии газов [19]. Ожидается, что применение нанокомпозитных гибридных структур, состоящих из функционализированных CNTs и металлооксидов в технологии газовых сенсоров должно привести к улучшению параметров газовых сенсоров: газовой чувствительности, времени отклика и восстановления, а также понижению рабочих температур. Это продемонстрировано в наших предыдущих работах [20–24], где мы показали, что функционализация MWCNT/SnO₂ толстопленочных структур рутением ведет к значительному увеличению отклика к парам метанола, этанола, ацетона, толуола и к изобутану.

Данная работа посвящена исследованиям газочувствительных характеристик нанокомпозитных структур MWCNT/SnO₂ при воздействии паров бутанола.

2. Экспериментальная часть

Нанопорошок, необходимый для изготовления толстых пленок, был получен тремя путями: с использованием золь–гель технологии, гидротермального синтеза и их двухступенчатого объединенного (гибридного) метода. Для функционализации стенок нанотрубок содержащими кислород гидроксильными (OH), карбонильными (CO) и карбоксильными (COOH) функциональными радикалами мембраны из MWCNTs преобразовывались в суспензию в смеси кислот HNO₃/H₂SO₄ в течение 1 часа. Такая функционализация CNTs очень важна для последующего синтеза частичек SnO₂ на стенках MWCNTs, так как эти содержащие кислород радикалы действуют в качестве центров зарождения наночастиц [25]. После промывки дистиллированной водой и сушки при 80°C MWCNTs обрабатывали в ультразвуковой ванне с деионизованной водой в течение 5 мин.

Для изготовления порошков MWCNTs/SnO₂ методом гидротермального синтеза SnCl₂•2H₂O был выбран в качестве прекурсорного материала. Использовались как водные растворы, так и растворы на базе этилового спирта. В первом случае гидротермальный синтез проводился при 150°C в течение одних суток, а во втором – при 60°C в течение 4 часов. Полученные таким образом преципитаты отжигались при 450°C в течение трех часов.

Для получения нанокристаллической пудры MWCNTs/SnO₂ золь–гель методом использовались MWCNTs мембраны, изготовленные в EPFL (Швейцария). MWCNTs миллиметровой длины с наименьшим средним диаметром 11 ± 6

нм, синтезированные CVD методом из хорошо размолотого порошка CaCO₃, использовались для изготовления мембран посредством вакуумной фильтрации из суспензии на основе пропанола [24].

Для изготовления нанокомпозитной пудры золь–гель методом хлорид пентагидрат олова (SnCl₄•5H₂O) добавлялся в полученную суспензию в соотношении 1:7 при постоянном тщательном перемешивании в течение 5 часов при температуре 140°C. Далее преципитаты, полученные обоими указанными методами, соединялись в единое целое для последующего синтеза гибридного материала. Смешанная суспензия оставлялась на ночь при температуре 80°C, после чего нанокомпозитная пудра MWCNTs/SnO₂ с добавкой 0.1% MWCNTs подвергалась промывке, сушке, размалыванию и отжигу на воздухе при 400°C в течение 1 часа. Все эти процессы синтеза нами детально представлены в [21,22]. Конечные массовые соотношения компонент нанокомпозитов MWCNTs/SnO₂, полученных гидротермальным методом, составляли 1:4, 1:8, 1:66 и 1:200, а при получении нанокомпозита золь–гель и гибридным методами это соотношение было 1:50 и 1:24, соответственно.

На основе нанокомпозитных порошков MWCNTs/SnO₂, полученных тремя вышеуказанными способами, были изготовлены толстые пленки. Паста для получения пленок, приготовленная путем смешивания порошков с α-терпинеолом и метанолом, была нанесена на химически обработанную поверхность поликоровой подложки поверх заранее изготовленных гребенчатых Pt-электродов. Тонкопленочные Pt-нагреватели были сформированы на обратной стороне подложки.

Сушка и отжиг полученных толстых пленок проводилась в два этапа: нагрев до 220°С со скоростью роста температуры 2°С/мин. После выдержки образцов при этой температуре в течение 3 часов осуществлялся дальнейший подъем температуры вплоть до 400°С со скоростью 1°С/мин.

Рутений был выбран нами в качестве катализатора и функционализирующего агента, учитывая следующие его свойства. Во-первых, полученный в результате золь–гель процесса диоксид рутения имеет такую же структуру, что и оксид олова. Более того, атомные радиусы олова и рутения очень близки друг к другу. Оба этих факта делают возможным формирование твердого раствора. Вовторых, известно, что рутений, находясь в кристаллической решетке окиси олова, также как и на поверхности пленок SnO₂, действует в качестве окисляющего катализатора углеводородов, что приводит к достижению существенного уровня чувствительности и селективности соответствующих газовых сенсоров. В-третьих, оксид Ru (IY), действующий как катализатор окисления, способствует адсорбции большего количества кислородных ионов на поверхности по сравнению с чистым оксидом олова; таким образом, количество поверхностных центров адсорбции возрастает.

После прохождения процессов отжига и охлаждения толстые пленки

MWCNTs/SnO₂ поверхностно рутенировались погружением их в водный раствор 0.01 M RuOHCl₃ на 20 мин, после чего они осушались в течение 30 мин, затем снова проводился отжиг при том же вышеупомянутом режиме.

3. Результаты и их обсуждение

Морфология изготовленных нанокомпозитных порошков MWCNTs/SnO₂ изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4700 Туре II FE-SEM, снабженного холодной автоэмиссионной электронной пушкой, функционирующей в области 5–15 кВ. Результаты этих исследований приведены в [21]. Там мы показали, что с ростом весового соотношения компонент нанокомпозита MWCNTs/SnO₂ от 1:4 до 1:200 неорганическое покрытие углеродных нанотрубок увеличивается по толщине.

Наличие оксидного слоя подтвердилось с помощью SEM–EDX методики, а кристаллическая структура неорганического слоя была изучена методом рентгеновской дифракции (XRD) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex II с источником излучения СиКа. Результаты этих исследований также представлены в [21]. Здесь мы только отметим, что средний кристаллический размер наночастиц SnO₂, оцененный с помощью SEM изображений и XRD рентгенограмм, оказался менее 12 нм для всех применяемых нами методов синтеза, а средний диаметр непокрытых кластерами наночастиц SnO₂ углеродных нанотрубок – около 40 нм.

Газочувствительные характеристики нанокомпозитных структур MWCNTs/SnO₂ измерялись посредством разработанной нами измерительной установки, предназначенной для компьютерно-управляемого тестирования газовых сенсоров [24,25]. Сенсоры повторно нагревались и исследовались при разных рабочих температурах. После стабилизации величины электрического сопротивления всех изучаемых сенсоров необходимая масса предназначенного для тестирования сенсоров летучего органического соединения (VOC) в жидком состоянии впрыскивалась в камеру измерений с помощью микрошприца. Эти вещества впрыскивались на находящуюся в камере специальную нагревательную плиту, предназначенную для быстрого перехода вещества из жидкой фазы в газообразное состояние. Характеристики газовых сенсоров изучались в атмосфере, содержащей пары таких VOC, как бутанол, этанол, метанол, ацетон, толуол, а также пары аммиака, формальдегида и диметилформамида. После достижения новой установившейся постоянной величины сопротивления сенсора камера измерений открывалась для восстановления характеристик сенсора в воздушной среде. Характеристики сенсоров изучались в диапазоне рабочих температур 100–300°С. Газовый отклик сенсоров определялся как R_a/R_g , где R_a и R_g – электрические сопротивления сенсоров в воздухе и в его смеси с тестируемым газом, соответственно. Времена отклика и восстановления определялись как времена,

за которые сопротивления сенсора изменяются на 90% от величины соответствующих сигналов.

Наилучшие данные по высокой и селективной чувствительности к воздействию паров бутанола, малым временам отклика и восстановления, а также низким рабочим температурам были получены для исследуемых нанокомпозитных структур MWCNTs/SnO₂ с соотношением компонент 1:4 и 1:200, соответственно. Поэтому здесь мы представляем, в основном, только результаты, относящиеся к указанным нанокомпозитным структурам.

Сначала мы выявили область рабочих температур, при которых наблюдался наибольший отклик от воздействия паров бутанола. Как видно из рис.1, высокий отклик ($R_a/R_g \approx 3000$ и более при концентрации газа 1000 ppm) характерен для нанокомпозитных структур с соотношением компонент 1:4 и 1:200 в диапазоне рабочих температур 170–230°С. Для сравнения здесь же приводятся результаты измерений, проведенных на образцах с соотношением компонент 1:50.



Рис.1. Отклик сенсоров MWCNTs/SnO₂ паров бутанола с весовым соотношением компонент 1:4, 1:50 и 1:200 в зависимости от рабочей температуры.

Нанокомпозитные сенсоры с весовым соотношением компонент 1:4 проявляют наилучшую селективность при детектировании паров бутанола (рис.2). Характерная для тех же сенсоров временная зависимость изменения сопротивления, снятая при рабочей температуре 200°С и при циклическом воздействии 1000 ppm паров бутанола в воздухе, представлена на рис.3.

Из рис.3 видно, что временная зависимость отклика сенсора и восстановления начальной величины сопротивления достаточно хорошо повторяется в каждом цикле воздействия газа. Времена отклика и восстановления определяются из кривых отклика и восстановления по соответствующим динамическим



Рис.2. Отклик нанокомпозитных сенсоров с весовым соотношением компонент 1:4 при рабочей температуре 200°С под воздействием 1000 ррт каждого из тестируемых газов в воздухе.

изменениям величины сопротивления. Результаты таких тестовых измерений нанокомпозитных сенсоров $MWCNTs/SnO_2$ с весовым соотношением компонент 1:4, проведенных при разных рабочих температурах, представлены в табл.1.

Времена отклика сенсоров, измеренные при всех тестируемых рабочих температурах, близки друг к другу и находятся в области 10–17 секунд. Что касается времени восстановления, то оно проявляет свое максимальное значение ~100 секунд при той же рабочей температуре 200°С, при которой наблюдается наибольший отклик.



Рис.3. Типичная зависимость электрического сопротивления нанокомпозитных сенсоров с весовым соотношением компонент 1:4 от времени при циклическом воздействии 1000 ppm паров бутанола в воздухе при рабочей температуре 200°С.

Температура, °С	Отклик $R_{ m a}/R_{ m g}$	Время от- клика, с	Время восста- новления, с
135	1	16	_
150	446.53	17	35
165	1269.3	12	40
200	3033.18	12	100
225	946.67	15	33
250	2.16	10	15
300	1	_	_

Табл.1. Характеристики MWCNTs/SnO₂ сенсоров бутанола с соотношением компонент нанокомпозита 1:4.

Известно, что адсорбция карбоксильных групп к поверхности MWCNTs является эффективным для зародышеобразования и захвата других материалов, в том числе наночастиц окиси олова. Ранее было установлено, что СООН группы на поверхности MWCNTs сильно взаимодействуют с парами спиртов благодаря формированию водородных связей между СООН группами и ОН группами молекул спиртов [21,26]. Эти водородные связи исчезают с возрастанием температуры, что дает свой вклад в большие времена восстановления сенсоров.

При наличии большого количества нанотрубок в нанокомпозите MWCNTs/SnO₂ (соотношение компонент нанокомпозита 1:4) большой отклик достигается благодаря наноканавкам, обеспечивающим усиление диффузии газа внутри чувствительного слоя SnO₂. Таким образом, наноканавки в форме полых карбоновых нанотрубок приводят как к возрастанию эффективной площади поверхности, так и к увеличению количества поверхностных центров адсорбции газов. При этом поверхностная адсорбция газов изменяет толщину обедненного слоя p-n гетероперехода, расположенного между MWCNTs полупроводником pтипа и SnO₂ полупроводниковым материалом *n*-типа [15,16]. Этот факт, наоборот, способствует переносу электронов проводимости. В результате, сопротивление нанокомпозита падает. Чем выше рабочая температура, тем больше газовый отклик вплоть до температуры, при которой отклик достигает своей максимальной величины. С дальнейшим повышением рабочей температуры канавки MWCNTs становятся неэффективными для диффузии из-за роста десорбции хемосорбированных ионов кислорода, вследствие чего газовый отклик уменьшается. Соответственно уменьшается и время восстановления.

При большом количестве наночастиц SnO_2 (соотношение компонент нанокомпозита 1:200) наноканавки играют меньшую роль, так как нанотрубки в своем большинстве закрыты значительным количеством наночастиц SnO_2 , что препятствует проникновению газовых молекул сквозь глубину толстой пленки

металлооксида до MWCNTs наноканавок. А газовый отклик в этом случае определяется главным образом количеством металлооксидных наночастиц и значительным количеством поверхностных состояний адсорбции. MWCNTs в данном случае только препятствуют формированию SnO₂ агломератов вследствие существования отталкивающих сил между карбоксильными группами, адсорбированными на нанотрубках [26], тем самым обеспечивая развитую поверхность сенсора.

Процесс окисления паров бутанола может быть описан как

 $C_4H_{10}O + 12O^- \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O(g) + 12e^-$.

Для прохождения этой реакции необходима энергия активации, которая обеспечивается нагревом поверхности сенсора. При температуре, соответствующей наивысшему отклику, реактивная способность тестируемых газовых молекул пропорциональна скорости диффузии внутрь чувствительного слоя. Следовательно, тестируемый газ имеет возможность в достаточной мере проникать сквозь чувствительный слой и реагировать с соответствующей скоростью. Конкуренция между количеством адсорбированного газа и его скоростью окисления обеспечивает максимальный отклик и его резкий спал. С дальнейшим повышением рабочей температуры десорбция адсорбированных ионов кислорода с поверхности сенсора увеличивается. Отсюда следует, что чем выше температура, тем меньшее количество ионов кислорода присутствует на поверхности SnO_2 , которые могли бы участвовать в реакции с тестируемым газом. Поэтому при больших рабочих температурах отклик уменьшается. Вместе с тем, температура влияет на физические свойства полупроводникового сенсорного материала. Например, при больших температурах концентрация носителей возрастает (из-за высвобождения электронов проводимости в результате десорбции адсорбированного кислорода), а длина Дебая уменьшается. Это, в свою очередь, может быть одной из возможных причин уменьшения отклика при высоких температурах. Хотя присутствие большего количества ионов О⁻ на поверхности может способствовать генерации большего количества электронов, но в случае неадекватного количества ионов кислорода на поверхности малые по размерам молекулы, в нашем случае метанола, имеют большую вероятность полного перехода в CO₂ и H₂O. И наоборот, молекула толуола относительно большая и пространственные преграды отчасти препятствуют ее адсорбции на поверхности MWCNTs/SnO₂. K тому же толуолу для полного превращения в CO₂ и H_2O необходимо большее количество ионов О⁻. Поэтому отклик на воздействие паров толуола меньше, чем на пары бутанола и других спиртов. Тем не менее, механизм большого и селективного отклика на пары бутанола по сравнению с другими тестируемыми газами пока полностью не выявлен. Для этого необходимо изучить влияние формы, размеров и структур молекул рассматриваемых газов, количества атомов углерода в них, электрические дипольные моменты молекул и другие факторы [9].

4. Заключение

Таким образом, нами изготовлены нанокомпозитные газочувствительные структуры MWCNTs/SnO₂ с различными весовыми соотношениями компонент нанокомпозита с использованием разных технологий. Среди них высокий и селективный отклик к парам бутанола выявлен у сенсоров с весовым соотношением компонент 1:4 и 1:200, соответственно. Эти образцы характеризуются наиболее высоким и селективным откликом к парам бутанола при рабочих температурах 200°С и 175°С, соответственно (отклик R_a/R_g превышает три порядка при концентрации газа 1000 ppm). Тестовые измерения этих сенсоров проводились в воздухе, с содержанием как паров бутанола, так и таких газов и паров, как метанол, этанол, ацетон толуол, аммиак, диметилформамид, формальдегид и др.

Приводится интерпретация полученных результатов, обсуждаются возможные физико-химические факторы, приводящие к высокому отклику и селективности к газам, в частности, к парам бутанола.

Работа выполнена в рамках проектов NATO EAP SFPP 984.587 и ГКН МОН Армении 13-1G075.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. B. Matjaz, T. Pezdir et al. Hum. Exp. Toxicol., 25, 195 (2006).
- 2. G. Korotcenkov, S.H. Han, B.K. Cho. J. Sensor Sci. & Tech., 22, 1 (2013).
- 3. G. Korotcenkov, Iu. Boris et al. Ceramics International, 41, 7478 (2015).
- 4. H. Wang, Y. Qu et al. Sensors and Actuators B, 201, 153 (2014).
- 5. V.S. Vaishnav, S.G. Patel, J.N. Panchal. Sensors and Actuators B, 210, 165 (2015).
- 6. S.B. Upadhyay, R.K. Mishra1, P.P. Sahay. Sensors and Actuators B, 209, 368 (2015).
- 7. V.S. Vaishnav, S.G. Patel, J.N. Panchal. Sensors and Actuators B, 206, 381 (2015).
- 8. P.P. Sahay. J. Mater. Sci., 40, 4383 (2005).
- 9. H. Teterycz, P. Halek et al. Sensors, 11, 4425 (2011).
- 10. X. Li, J. Wang, S. Lin. Sensors and Actuators B, 219, 158 (2015).
- 11. V. Galstyan, E. Comini et al. Sensors, 13, 14813 (2013).
- 12. J. Huang, Y. Wu et al. Sensors and Actuators B, 146, 206 (2010).
- 13. X. Shen, G. Wang, D. Wexler. Sensors and Actuators B, 143, 325 (2009).
- 14. K. Inyawilert, A. Wisitor et al. Sensors and Actuators B, 192, 745 (2014).
- 15. S.A. Feyzabad, A.A. Khodadadaia et al. Sensors and Actuators B, 166–167, 150 (2012).
- 16. I. Hafaiedh, W. Elleuch et al. Sensors and Actuators B, 182, 344 (2013).
- 17. Y. Zhou, Y. Jiang et al. Sensors and Actuators B, 191, 24 (2014).
- 18. E.S. Snow, F.K. Perkins, J.A. Robinson. Chem. Soc. Rev., 35, 790 (2006).
- 19. J. Li, Y. Lu et al. Nano Lett., 3, 929 (2003).
- 20. V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan et al. Proc. 14th Int. Meeting on Chemical Sensors, Nuremberg, 2012, pp.1085–1088.
- 21. V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan et al. Sensors and Actuators B, 177, 308 (2013).
- V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan et al. Int. J. Emerg. Trends Sci. Technol., 01/08, 1309 (2014).
- 23. V.M. Aroutiounian, A.Z. Adamyan et al. Proc. 17th Int. Conference on Sensors and

Measurement Technology, SENSOR-2015, Nurenberg, 2015, pp. 836-841.

- 24. A.Z. Adamyan. Известия НАН Армении, Физика, 1, 155 (2006).
- 25. A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan et al. Int. J. Hydrogen Energy, 16, 4101 (2007).
- 26. M.L.Y. Sin, G.C.T. Chow et al. IEEE Transaction on Nanotechnology, 6, 571 (2007).

ԲՈՒԹԱՆՈԼԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐԻ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏԱՅԻՆ ՀԱՍՏԹԱՂԱՆԹԱՅԻՆ ՍԵՆՍՈՐՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Չ.Ն. ԱԴԱՄՅԱՆ, Ա.Գ. ՍԱՅՈՒՆՑ, Է.Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Հետազոտված են նանոկոմպոզիտային անագի երկօքսիդի նանոմասնիկներով պատված բազմապատ ածխածնային նանոխողովակների հիման վրա պատրաստված (MWCNTs/SnO₂) հաստ թաղանթային կառուցվածքների գազազգայուն բնութագրերը։ Թաղանթները պատրաստված են հիդրոջերմային սինթեզի մեթոդով, զոլ-գել տեխնոլոգիայով, ինչպես նաև այդ մեթոդների համակցումով։ Բոլոր ուսումնասիրված նանոկոմպոզիտային կառուցվածքների օդ/թեսթային գազ միջավայրում անցկացված գազային արձագանքի թեսթային չափումները ցույց են տվել, որ ամենամեծ և միննույն ժամանակ սելեկտիվ արձագանքը բութանոլի գոլորշու նկատմամբ, համեմատած այլ թունավոր և վնասակար գազերի հետ, ինչպիսիք են ացետոնը, տոլուոլը, ֆորմալդեհիդը և դիմեթիլֆորմամիդը, դիտված է հիդրոջերմային սինթեզի միջոցով պատրաստված այն նմուշների մոտ, որոնք ստացված են համապատասխանաբար 1։4 և 1։200 զանգվածային հաղաբերությամբ։ Այդ սենսորները բնութագրվում են արձագանքի և վերականգնման համեմատաբար կարձ

STUDY OF NANOCOMPOSITE THICK-FILM BUTANOL VAPOR SENSORS Z.N. ADAMYAN, A.G. SAYUNTS, E.A. KHACHATURYAN, V.M. AROUTIOUNIAN

Gas sensing characteristics of multi-walled carbon nanotubes coated with tin dioxide nanoparticles nanocomposite thick-film structures (MWCNTs/SnO₂) prepared using hydrothermal synthesis, sol–gel technique and their combined process were investigated. Gas response test measurements of all studied nanocomposite structures carried out in air/target gas mixture shown that the most and at one time selective response to butanol vapor exposure in comparison to other mainly toxic and harmful gases such as acetone, toluene, formaldehyde, dimethylformamide, and others is observed for samples obtained by hydrothermal synthesis with 1:4 and 1:200 weight ratios of the nanocomposite components, respectively. These sensors are characterized by relatively short response and recovery times about 12 and 100 s, respectively, as well as low operating temperatures in the range of 150–200°C.