

文章编号: 1671-4229(2025)01-0033-08

基于 WO_3 的微纳米颗粒氨气传感器及其 室温气敏性能研究

潘书生, 吴悠

(广州大学 物理与材料工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 氨气检测涉及各种行业, 可用于环境分析、空调压缩机、呼吸诊断分析、化肥工业等。氨气是环境和安全监测重点关注的对象, 其相应的传感器显得尤为重要。目前, 传统的氨气传感器检测速度已经得到一定的提升, 但仍存在工作温度过高等不足, 制备室温下快速检测氨气的传感器尤为必要。文章采用液相激光烧蚀的方法合成高氧空位的微纳米三氧化钨材料, 用于高效的室温氨气传感器。该制备方法具有可控性好、纯度高、生产效率高等优点, 所获得的三氧化钨材料在室温下对氨气的响应度达到 56%, 优于同类型传感器的性能, 有望应用于制作高性能的室温氨气传感器。

关键词: 氨气传感器; 室温; 高响应度; 高氧空位; 氧化钨

中图分类号: TB381; TN249 文献标志码: A

Preparation of ammonia gas sensor based on micro-nano WO_3 and research on its gas sensing performance

PAN Shu-sheng, WU You

(School of Physics and Materials Science, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Ammonia (NH_3) detection plays a crucial role in various fields, including environmental analysis, air conditioning compressors, respiratory diagnostics, and the fertilizer industry. As a key concern in environmental and safety monitoring, its corresponding sensors are particularly important. Although traditional NH_3 sensors have seen improvements in detection speed, there are limitations to their functions such as high operating temperatures. This underscores the necessity to develop sensors capable of rapidly detecting NH_3 at room temperature. This study employs a liquid-phase laser ablation method to synthesize micro-nano tungsten trioxide (WO_3) materials with high oxygen vacancies for highly efficient room-temperature NH_3 sensors. The preparation method demonstrates advantages such as excellent controllability, high purity, high production efficiency, and simple equipment requirements. The synthesized WO_3 material achieves a 56% response to NH_3 at room temperature, outperforming similar sensors, showing promising potential for developing high-performance room-temperature NH_3 sensors.

Key words: NH_3 sensor; room temperature; high response; high oxygen vacancy; WO_3

收稿日期: 2024-02-12; 修回日期: 2024-04-29

作者简介: 潘书生(1980—), 男, 教授, 博士. E-mail: sspan@gzhu.edu.cn

引文格式: 潘书生, 吴悠. 基于 WO_3 的微纳米颗粒氨气传感器及其室温气敏性能研究[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2025, 24(1): 33-40.

氨气(NH_3)是一种无色、有强烈刺激气味的 气体,作为环境监测和安全监测重点关注的对象, 对人体的危害比较大,当暴露在浓度 >30 ppm 的 氨气中 10 min 会引起皮肤刺激、眼睛刺激和呼吸 问题,甚至会引起肺水肿而导致死亡。同时,氨气 也是关系国计民生的基础性化工原料,广泛用于 化肥、环保、军事、制冷等领域^[1]。近年来,氨气作 为高效安全的储氢介质引起社会的广泛关注,是发 展氢基新能源汽车的重要原料之一。氨气是自然 界中含氢量最大的化合物,含氢量达到 17.6%,而 液化温度只有 -33 $^{\circ}\text{C}$,是非常优异的储氢载体。 氨气和氧气的燃烧反应产物为无污染的水和氮 气,是理想的无碳燃料^[2]。因此,制备一种室温下 工作,并且能快速检测氨气的传感器尤为必要。

人们利用 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_3O_4 等不同种类 的金属氧化物^[3-4]构建传感器,对氨气进行监测和 预警。然而,一个显著的缺点是它们需要高工作温 度,通常最佳工作温度范围为 $200 \sim 500$ $^{\circ}\text{C}$ ^[5],这 会导致器件功耗增加。此外,氨气大部分是低温储 存,需要传感器能够在接近室温附近保持良好的响 应性能。因此,发展在室温附近能对氨气具有高灵 敏度响应的气体传感器是目前亟待解决的问题。

WO_3 是一种 n 型半导体金属氧化物^[6],其无 毒性、可变价态、稳定性高等特点引起了国内外广 泛关注和研究。例如 Llobet 等^[7]采用滴涂法将 WO_3 膜沉积在硅衬底上,测试其对 NH_3 的敏 感性,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,其对 $1\ 000$ ppm 氨气响 应度达 83%。2011 年, Leng 等^[8]采用静电纺丝法合 成 WO_3 纳米纤维,其在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下暴露于 100 ppm NH_3 中显示出优异的灵敏度,响应度可达 88% 左右。2018 年, Wang 等^[9]采用商业 WO_3 溶解在前 驱体再生两步法制备了具有氧空位的 WO_3 微 球,该纳米微球对氨气具有相对高的选择性,在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下响应度可达 68.8%。这些研究均证明了 WO_3 是一种有前途的气敏材料。然而,在这些研 究中, WO_3 气体传感器需要依赖于高温来激活其 气敏特性,在室温下无法对 NH_3 进行检测,这无疑 会产生过多的功耗,甚至造成一定的安全隐患。

近年来,为了降低 WO_3 气敏传感器的工作温 度进行了很多的研究,如 2022 年 Yao 等^[10]使用 Sb 掺杂 WO_3 ,实现了近室温对氨气的响应,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 对 50 ppm 的氨气响应度达到了 28.6%。2024

年 Tripathi 等^[11]制备出 RGO/WO_3 纳米复合材料, 该材料在室温 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,对 500 ppm 氨气响应度达 到 58.9%。上述材料虽然在降低工作温度上有一 定成效,但其响应度远不及先前 WO_3 高温下对 氨气的响应,主要由于①室温下氨气活性低,而且 室温环境下温度波动较大,传感器可能会受到温 度变化的干扰,导致测量结果稳定性下降;②长期 在室温环境下工作,传感器可能还会出现性能退 化,进一步影响其准确性和可靠性;③制备工艺的 复杂性也会影响传感器的稳定性或可重复性。因 此,不仅要简化冗杂的工艺流程,而且室温氨气传 感器响应度也需要进一步的提高。

近年来,液相激光烧蚀法制备微纳米材料引 起了人们的广泛关注。20 世纪 80 年代, Patil 团 队^[12]第一次使用液相激光烧蚀技术,选用最常用的 水,同时以 Fe 为靶材,制备出亚稳态 Fe_3O_4 纳 米颗粒。随后,又有 Chen 等^[13]选用 FeCl_2 溶液作 为液相介质,对其中的金属 Fe 靶激光,成功合成 了具有双层六方密排结构的高压铁相。这种制备 方法^[14]无需高温、高压的条件,显著降低了能耗, 激光过程中能在瞬时达到高温高压状态,从而大 大缩短了制备周期,有效提高了生产效率。该方法 不仅能够制备出高纯度的样品,而且具有环境友好 性,被视为一种极具潜力的纳米材料制备方法。

本研究采用液相激光烧蚀法实现了高氧空位 的微纳米三氧化钨的制备,通过叉指电极上组装 成气体传感器。该传感器制备方法简便,能实现 在常温下对氨气气体的响应,并且具有长期有效 性。本文详细介绍了该传感器的实验结果、气敏 特性以及机理。

1 实 验

1.1 试剂

高纯钨片(中诺新材,99.99%)、去离子水和 无水乙醇(国药,AR)。

1.2 实验装置

泵浦激光器(Continuum, Agile)、OPO 调谐激 光器(Continuum, Surelite I-10)、光电气测试平台 (中聚高科, CGS-MT)、磁力搅拌器(金坛城东新 瑞, 85-2A)、烘胶台(汶颢流控, WH-HP-01)及石英 烧杯等。

1.3 实验过程

1.3.1 材料制备过程

如图 1 所示,①用砂纸 (#800) 打磨高纯钨片 (>99.9%), 钨片尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 先后用去离子水和乙醇分别超声清洗 10 min; ②将清洗后的钨靶放置于装有 30 mL 去离子水的烧杯底部, 调整 Nd: YAG 激光器使其脉冲持续时

间为 50 ms, 频率为 10 Hz, 并设置 OPO 激光器的参数, 使其发射 1 064 nm 波长的激光, 激光束垂直照射于靶材的表面, 聚焦在目标上的激光束直径约为 2 mm; ③以 50 mj/脉冲的功率激光靶材, 激光时间均为 10 min, 为了得到更多的激光烧蚀产物, 激光过程中手动平移靶材, 烧蚀后得到微纳米溶液。④关闭激光器, 水温约 $50 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

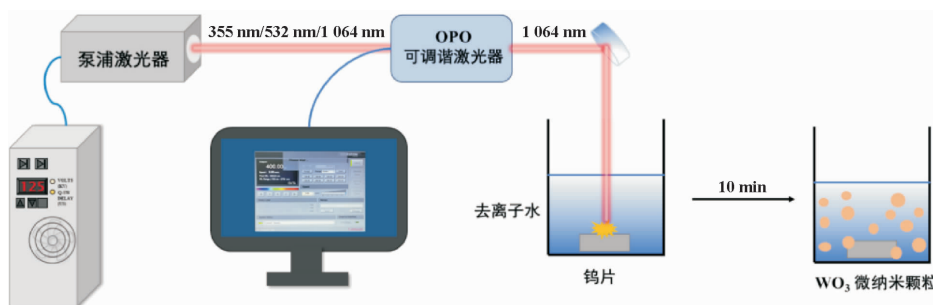


图 1 液相激光烧蚀合成微纳米 WO_3 材料实验图

Fig. 1 Experimental diagram of micro-nano WO_3 materials synthesized by liquid phase laser ablation

1.3.2 气体传感器制备过程

将制备好的纯净的溶液置于磁力搅拌器上搅拌 1 h 使其分散均匀。将其通过移液枪反复滴加在含有一对梳状金电极的清洁氧化铝衬底 ($10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) 上制成传感膜, 如图 2 所示。整个滴加过程在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘胶台上进行操作, 薄膜厚度约为 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 。

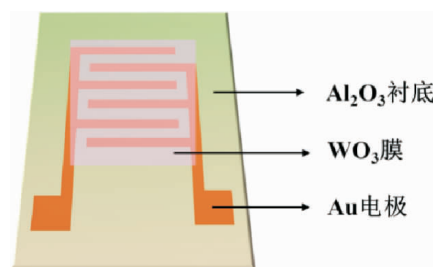


图 2 气敏传感器示意图

Fig. 2 Schematic diagram of gas sensor

1.3.3 气敏测试

将制备好的样品置于综合光电测试平台 (CGS-MT) 中, 使用 SA3101 软件的检测气敏性能。气敏测试装置示意图如图 3 所示。

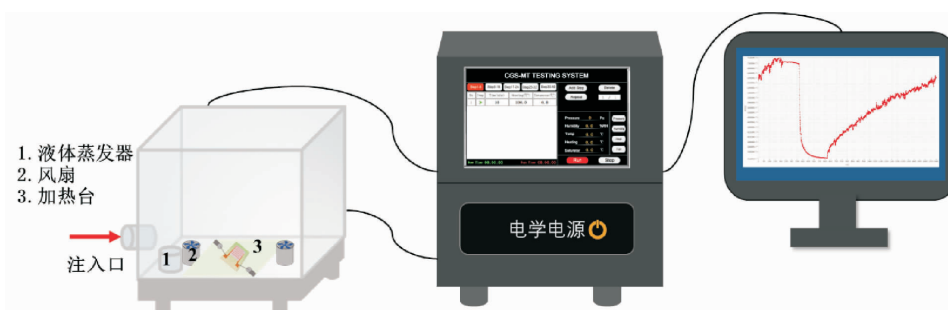


图 3 气敏测试装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of gas sensitive test device

实验选择氨气作为目标气体, 在测试过程中, 使用微型进样器提取相应体积的待测气体注入腔室。根据试验气体的沸点调节蒸发器的温度。例如本文实验需注入氨水, 蒸发器温度设定为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 此时, 氨水达到沸点 ($36 \text{ }^\circ\text{C}$), 生成氨气。待测气体所需浓度与提取液体体积的换算关系为

$$Q = \frac{V \times C \times M}{22.4 \times d \times \rho} \times 10^{-9} \times \frac{273 + TR}{273 + TB} \quad (1)$$

式(1)中, Q 为液体的体积 (mL), V 为测试瓶的体积 (mL), M 为物质的分子量 (g), d 为液体的纯度, C 为待制备气体的浓度 (ppm), ρ 为液体的密度 (g/cm^3), TR 为环境温度 ($^\circ\text{C}$), TB 为测试瓶内

温度(℃)。

分析气敏性能时,气敏响应度均使用公式(2)进行计算:

$$\text{Response}(\%) = \frac{R_a - R_g}{R_a} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, R_a 和 R_g 分别为材料在空气中和在测试气体中达到稳定状态时的电阻。

1.4 材料表征

使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI 5000 VersaProbe II, ULVAC-PHI Inc, 美国)分析材料的成分组成和价态。采用透射电镜(TEM, JEOL-2010, JEOL, 日本)和能量色散 X 射线谱仪(EDS)观察微观形貌和成分分析。

2 结果与讨论

2.1 材料表征分析

为了确认制备样品中元素的组成以及化学价态,使用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对该制备样品进行表征,如图 4 所示。所有的峰都用含碳化

合物的 C1s 峰(284.8 eV)进行了标定。图 4(a)可以观察到 O、W 和 C 的元素峰,它们的特征峰分别如图 4(b)和图 4(c)所示。在图 4(b)中,位于 35.78 eV 和 37.88 eV 的两个特征峰分别对应于 W^{6+} 的 $W 4f_{7/2}$ 和 $W 4f_{5/2}$,两者的能差为 2.1 eV,说明氧化态 W^{6+} 的存在。而位于 34.43 eV 和 36.75 eV 的两个特征峰分别对应于 W^{5+} 的 $W 4f_{7/2}$ 和 $W 4f_{5/2}$ 。该氧化钨中有低价态钨离子的存在,说明液相激光烧蚀所制得的氧化钨中存在游离的氧空位,而正是氧空位的存在可能会对样品的气敏性能有着一定的影响^[11]。该数据的结果表明,在氧化钨材料中钨元素的化合价主要是六价钨离子,五价钨离子的浓度占有所有钨元素的百分比约为 6.4%。在图 4(c)中,O1s 光谱可以拟合成两个峰,分别对应吸附氧(532.79 eV)、氧空位(530.69 eV)^[15],从图 4(c)中可以看出,氧空位含量百分比高达 91%。这一现象表明,制备的样品可能具有良好的气敏性能,因为氧空位的存在导致自由电子的产生,从而使更多的氧被吸附形成氧离子。

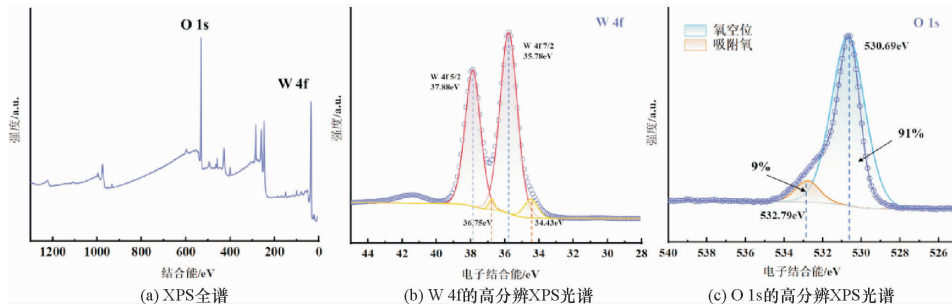


图 4 微纳米 WO_3 的 X 射线光电子能谱表征

Fig. 4 The XPS characterization of micro-nano WO_3

为了进一步确认所制备样品的成分,通过透射电子显微镜(TEM)对该材料进行测试。图 5(a)为所制备样品的 TEM 图,对该区域的样品进行能量色散 X 射线(EDS)测试,如图 5(b)和图 5(c)所示,可以看出材料表面均匀分布着 W 和 O 两种元素,无其他杂质元素,进一步确认所制备样品为 WO_3 。

为了确定制备样品的尺寸和表面形貌,对样品进行扫描电子显微镜(SEM)观察,如图 6 所示。以图 6(a)中的 WO_3 为例,其直径约为 1.57 μm ,展现出独特的片状球形结构,这种结构显著增加了其比表面积,从而使其与被检测气体氨气的接触面积更大,进而有望获得更高的响应性能。图 6(b)所示的 WO_3 颗粒,其直径约为 698 nm,呈现为

规则的球形。由于液相激光烧蚀制备过程中样品的浓度相对较低,因此,在 SEM 表征结果中并未展现过多的颗粒。然而,仍可以从这些 SEM 表征结果中确认,所制备的样品为微纳米级别的 WO_3 颗粒。

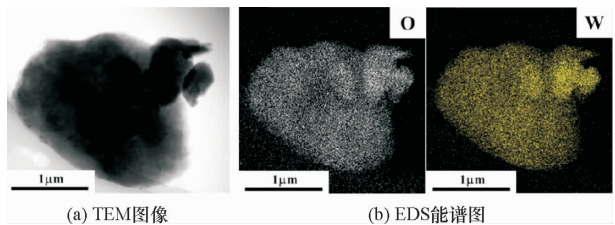


图 5 微纳米 WO_3 的微结构表征

Fig. 5 The microstructure characterization of micro-nano WO_3

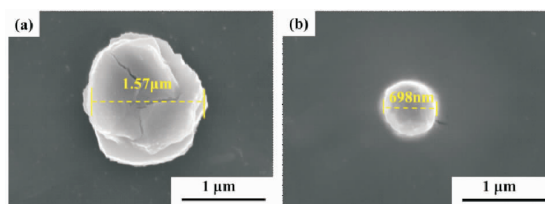


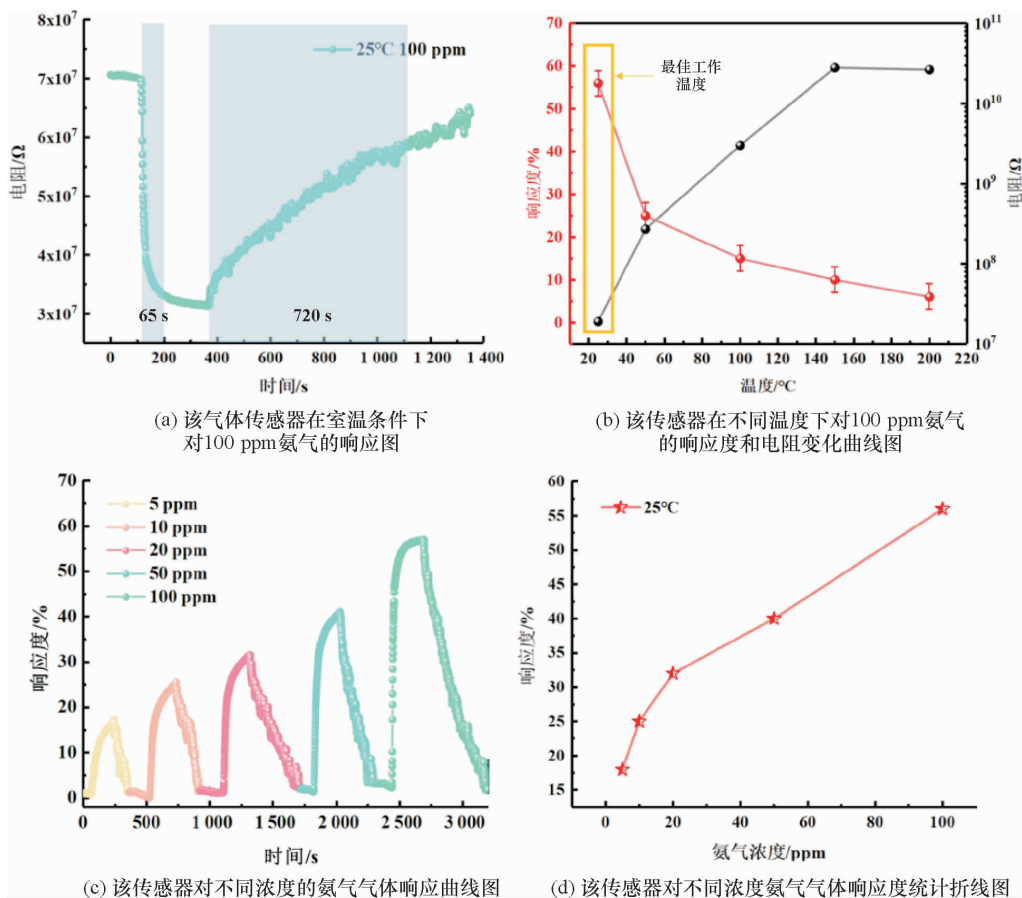
图 6 (a)、(b)样品的 SEM 图像

Fig.6 SEM image of the sample (a) and (b)

2.2 气敏性能测试

图 7(a)为室温 25 °C 时,含有高氧空位的微纳米 WO_3 传感器对 100 ppm 氨气的气体响应-恢复特性曲线。由图 7(a)可知响应/恢复时间分别为 65 s 和 720 s,在空气中传感器电阻为 $7.1 \times 10^7 \Omega$,当传感器接触氨气时电阻迅速下降,直至 $3.1 \times 10^7 \Omega$ 时达到稳定状态,带入计算响应度的公式(2),该传感器在室温下对 100 ppm 氨气响应度达

56%。该传感器在接触氨气的时候,电阻都是下降的,呈现了三氧化钨 n 型半导体的特性。为了验证传感器最佳工作温度,图 7(b)显示了不同温度下该传感器对 100 ppm 氨气传感器的响应度和电阻(R_a)的变化趋势。由图 7(b)可知,随着温度的升高,该传感器的电阻值呈逐渐上升的趋势,响应度呈现下降的趋势,该传感器最佳工作温度为 25 °C。图 7(c)和图 7(d)显示该微纳米 WO_3 传感器在室温下对 10 ~ 100 ppm 氨气的气体响应恢复曲线和响应度变化趋势。可见,微纳米 WO_3 传感器的气体响应值随氨气浓度的增加而增加。这是由于在较高的气体浓度下, NH_3 气体分子覆盖传感器表面积增大,因此有越来越多的 NH_3 分子参与表面的反应,由于表面反应的氨气分子的数量增加导致得到了更高的响应。



(a) 该气体传感器在室温条件下对 100 ppm 氨气的响应图

(b) 该传感器在不同温度下对 100 ppm 氨气的响应度和电阻变化曲线图

(c) 该传感器对不同浓度的氨气气体响应曲线图

(d) 该传感器对不同浓度氨气气体响应度统计折线图

图 7 基于微纳米 WO_3 的氨气敏感性能研究

Fig.7 The ammonia sensing properties of micro-nano WO_3

为了研究该传感器在室温条件下的长期稳定性以评估其在实际应用中的可行性,进行了为期一个月的测试,稳定性曲线见图 8。从图 8 中可以

看出,在 30 d 内的最小反应是最大反应的 84%,表明了极好的长期稳定性。

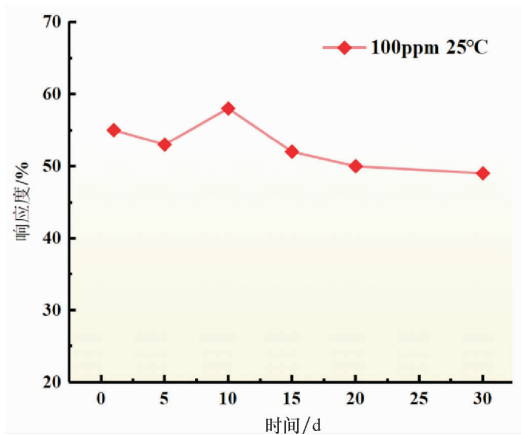


图 8 微纳米 WO₃ 气体传感器长期稳定性曲线

Fig. 8 Long-term stability graph of the micro-nano WO₃ gas sensor

表 1 中展示了部分基于 WO₃ 的氨气气体传感器的性能。由表 1 可以看出,制备的 WO₃ 微球、薄膜和纳米片对氨气产生响应的工作温度基本大于 100 °C,这无疑产生一些功耗和安全隐患,而对 WO₃ 进行 Sb 的掺杂进一步降低了 WO₃ 基传感器的工作温度,其在近室温条件下对氨气产生响应,但响应度仅达到 28.6%,这远不及其他形态的 WO₃ 在高温下的响应。本文的高氧空位占比的微纳米 WO₃ 传感器能够在室温工作,响应时间较快,并且响应度基本可以与先前报道的三氧化钨基传感器在高温时的响应度齐平,且无需加热不会产生过多的功耗和安全隐患,因此,具有很好的应用前景。该传感器恢复时间有待进一步降低。

表 1 不同种类基于 WO₃ 的传感器其 NH₃ 传感性能比较

Table 1 Comparison of NH₃ sensing performance based on WO₃

传感材料	气体浓度/ppm	工作温度/°C	响应时间/s	恢复时间/s	响应度/%	参考文献
WO ₃ 微球	100	350	150	210	68.75	[9]
WO ₃ 薄膜	20	100	80	1200	14.5	[16]
WO ₃ 纳米片	120	150	28	68	73	[17]
Sb/WO ₃	50	35	100	450	28.6	[10]
高氧空位微纳米 WO ₃	100	RT	65	720	56	本研究

2.3 气敏机理分析

对于金属氧化物半导体材料,目前研究人员广泛接受的敏感机制是气敏材料表面发生电子转

移时引起的电阻变化^[16]。将 WO₃ 作为典型的 n 型半导体,图 9 展示了上述制备的样品在空气和氨气中的感应机制。

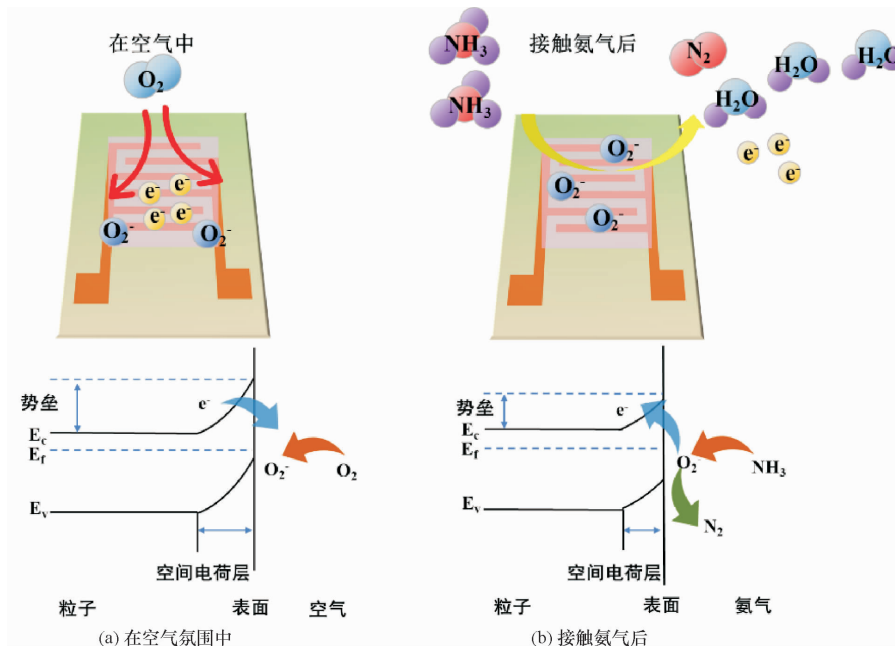
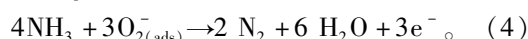
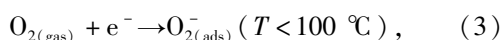


图 9 微纳米 WO₃ 传感器表面氨气传感机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the ammonia-sensing mechanism of micro-nano WO₃

当传感材料(即 WO₃)在空气中时,氧分子通过从薄膜的导带中捕获电子而吸附在表面并形成氧阴离子,在不同温度下形成不同的氧阴离子(O₂⁻ 或 O⁻)^[18],本文研究的气敏传感器最佳工作温度为室温,即工作时表面形成 O₂⁻。这一过程会导致传感材料的导带中电子浓度减少,从而在材料的表面生成较厚的空间电荷层,使得传感器的电阻升高(图 9(a))。而当在氨气中时,氨分子会与氧阴离子反应,并释放自由电子回到导带,空间电荷层变薄,导致电阻降低(图 9(b))。

式(3)及式(4)分别表示在化学吸附氧的反应及其与氨的相互作用^[19]:



2.4 液相激光烧蚀法原理分析

液相激光烧蚀法制备微纳米颗粒时,激光脉冲作用于浸没在液体中的金属靶材(W)时,激光能量以一定深度击穿靶材表面,产生强烈的局部加热效应。这一过程中,金属表面的原子或分子吸收激光能量后迅速被加热并蒸发,形成高温、高压的等离子体。在等离子体的形成过程中,由于激光能量的高度集中和快速释放,等离子体中的原子或分子可能处于非平衡状态^[20]。这种非平衡

状态使得部分原子或分子失去了与其结合的氧原子,从而使得制备的微纳米颗粒形成氧空位。

3 结 论

(1)本研究采用脉冲激光烧蚀的方法在液体中一步合成了微纳米 WO₃ 颗粒。

(2)在室温下,WO₃ 气体传感器对 10 ~ 100 ppm 的氨浓度表现出显著的灵敏度,其中,在 100 ppm 的氨气浓度下响应度可达到 56%,响应时间迅速,只需要 65 s。

(3)该气体传感器在室温下对氨气的高灵敏度主要归功于所制备的氧化钨氧空位率高达 91%,并且氧化钨中存在 6.4% 低价态钨离子的存在,也进一步提高了氧空位,氧空位的存在导致自由电子的产生,从而使更多的氧被吸附形成氧离子,气敏响应更加显著。本研究为室温氨气传感器的合理设计提供了一种直接的解决方案。

(4)在未来的工作中,将继续开展液相激光烧蚀制备微纳米 WO₃ 颗粒研究,通过对实验参数的调节,进一步提高基于 WO₃ 颗粒氨气的传感性能,减少传感器恢复时间。

参考文献:

- [1] Lee S K, Chang D, Kim S W. Gas sensors based on carbon nanoflake/tin oxide composites for ammonia detection[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 110-114.
- [2] Hank C, Sternberg A, Köppel N, et al. Energy efficiency and economic assessment of imported energy carriers based on renewable electricity[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(5): 2256-2273.
- [3] Wang D Y, Zhang D Z, Mi Q. A high-performance room temperature benzene gas sensor based on CoTiO₃ covered TiO₂ nanospheres decorated with Pd nanoparticles[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 350: 130830.
- [4] Gong J W, Chen Q F, Fei W F, et al. Micromachined nanocrystalline SnO₂ chemical gas sensors for electronic nose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 102(1): 117-125.
- [5] Yuan K P, Zhu L Y, Yang J H, et al. Precise preparation of WO₃@SnO₂ core shell nanosheets for efficient NH₃ gas sensing[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 568(1): 81-88.
- [6] Srinivasa R S, Reddy P S, Nagaraju P, et al. Synthesis and characterization of spray deposited nanostructured WO₃ thin films for ammonia sensing applications[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 144: 109892.
- [7] Llobet E, Molas G, Molinàs P, et al. Fabrication of highly selective tungsten oxide ammonia sensors[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(2): 776-779.
- [8] Leng J Y, Xu X J, Lv N, et al. Synthesis and gas-sensing characteristics of WO₃ nanofibers via electrospinning[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 356(1): 54-57.
- [9] Wang C Y, Zhang X, Rong Q, et al. Ammonia sensing by closely packed WO₃ microspheres with oxygen vacancies[J]. *Chemosphere*, 2018, 204(1): 202-209.
- [10] Yao G Y, Yu J, Wu H, et al. P-type Sb doping hierarchical WO₃ microspheres for superior close to room temperature am-

- monia sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131365.
- [11] Tripathi D, Chauhan P, Rawat R K. A synergistic approach to enhance sensitivity and selectivity of room temperature operable ammonia gas sensor with humidity assistance using RGO/WO₃ nanocomposite[J]. *Nanotechnology*, 2024, 35(6): 065503.
- [12] Patil P P, Phase D M, Kulkarni S A, et al. Pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interface: aqueous oxidation of iron[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(3): 238-241.
- [13] Chen X Y, Cui H, Liu P, et al. Double-layer hexagonal Fe nanocrystals and magnetism[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(5): 2035-2038.
- [14] Sasaki K, Takada N. Liquid-phase laser ablation[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2010, 82(6): 1317-1327.
- [15] Yu W W, Shen Z G, Peng F, Lu Y, et al. Improving gas sensing performance by oxygen vacancies in sub-stoichiometric WO_{3-x}[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(14): 7723-7728.
- [16] Palla-Papavlu A, Filipescu M, Schneider C W, et al. Direct laser deposition of nanostructured tungsten oxide for sensing applications[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(20): 205101.
- [17] Kolhe P S, Mutadak P, Maiti N, et al. Synthesis of WO₃ nanoflakes by hydrothermal route and its gas sensing application[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 304(1): 111877.
- [18] Dai M J, Zhao L P, Gao H Y, et al. Hierarchical assembly of α -Fe₂O₃ nanorods on multiwall carbon nanotubes as a high-performance sensing material for gas sensors[J]. *ACS Applied Materials: Interfaces*, 2017, 9(10): 8919-8928.
- [19] Barsan N, Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors[J]. *Journal of Electroceramics*, 2001, 7(3): 143-167.
- [20] 陈永义, 鲍立荣, 汪辉, 等. 激光液相烧蚀法制备纳米粒子研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(6): 25-42.

【责任编辑: 卓祯雨】