

WO₃ 敏感电极的制备及其性能研究

王怡惠¹ 高伟龙² 张靖松¹ 唐维¹ 贾永峰¹ 曹林洪^{1*} 符亚军¹

(1. 西南科技大学 材料与化学学院 绵阳 621000; 2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

Preparation and Properties of WO₃ Sensitive Electrode

WANG Yihui¹, GAO Weilong², ZHANG Jingsong¹, TANG Wei¹, JIA Yongfeng¹, CAO Linhong^{1*}, FU Yajun¹

(1. School of Materials Science and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan 430070, China)

Abstract Towards miniaturization, integration and high selectivity and sensitivity of solid electrolyte gas sensors have become the future development trend. In this paper, WO₃ gas sensor-sensitive electrode materials were successfully prepared by magnetron sputtering. The structure, composition, and morphology of WO₃ were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XRD results show that when the annealing temperature is greater than 400°C, WO₃ has a (200) diffraction peak, and with the increase of annealing temperature, the diffraction peak increases significantly, indicating that the crystallization quality of WO₃ is improved. The SEM test results show that with the increase of annealing temperature, the grain size of the film gradually increases, and when the annealing temperature reaches 500 °C, the grain size reaches 23 nm, which is consistent with the calculation result of Scherrer's formula. The EDS results show that the annealing temperature also has a great influence on the composition of the film. The O: W atomic ratio increases from 2.7 to 3.2, which is consistent with the XPS results. The gas sensing performance test at high shows that the prepared WO₃ sensitive electrode has obvious gas response behavior to NO₂. This study provides a research basis for the preparation of miniaturized, highly selective and sensitive solid electrolyte gas sensors.

Keywords Magnetron sputtering, Sensitive electrode, WO₃ thin film, Gas sensing properties

摘要 迈向微型化、集成化及具有高选择性和灵敏度的固体电解质气体传感器已成为未来的发展趋势。文章采用磁控溅射法成功制备了 WO₃ 气体传感器敏感电极材料,并通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段研究了 WO₃ 的结构、成分和形貌并测试了该气体传感器对 NO₂ 的气敏性能。XRD 结果表明,当退火温度大于 400 °C 时, WO₃ 出现(200)衍射峰,且该衍射峰随退火温度增加而显著增强,表明 WO₃ 结晶质量增加。SEM 测试结果表明,随着退火温度的升高,薄膜的晶粒尺寸逐渐增大。当退火温度达到 500 °C 时,采用谢乐公式计算其晶粒尺寸达到 23 nm。EDS 结果表明,退火温度对薄膜的成分也有较大影响,O:W 原子比例呈现增大趋势,由 2.7 增加到 3.2,这与 XPS 结果相符合。通过高温气敏性能测试表明,所制得的 WO₃ 敏感电极对 NO₂ 表现出了明显的气体响应。本研究为制备微型化、高选择性和灵敏性的固体电解质气体传感器提供了一定的研究基础。

关键词 磁控溅射 敏感电极 WO₃ 薄膜 气敏性能

中图分类号: TP212

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202308012

通过固体电解质型气体传感器监测污染气体是最有前途的方法之一,其被广泛应用于复杂、恶劣环境中^[1]。其核心结构组成为固体电解质、敏感电极(Sensing Electrode, SE)和参比电极(Reference

Electrode, RE)。其中,8 mol% 掺杂量的钇稳定氧化锆(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)被视为最佳的电解质材料,当 Y₂O₃ 掺杂量达到 8 mol% 时,离子导电性达到最大值,因此接下来的研究选用其作为气

体传感器的固体电解质材料。当目标气体被敏感电极捕获后,会扩散至敏感电极内部,并在敏感电极与电解质接触面,即三相反应界面^[2](Triple Phase Boundary, TPB)发生电化学反应。当该反应达到平衡时,敏感电极与参比电极间形成电势差,而电势差与环境中的目标气体浓度密切相关。固体电解质型气体传感器就是通过建立电势差与气体浓度的物理关系来实现气体传感。由此可见,敏感电极至关重要,其种类、微观形貌、晶型晶相以及三相界面接触态等参数都将影响传感器的检测性能^[3]。近年来,金属氧化物材料,如纳米 ZnO , SnO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 和 In_2O_3 等由于灵敏度高、响应速度快、成本低,被广泛用于高性能敏感电极的研究。其中,由于 WO_3 在恶劣环境中表现出优异的化学稳定性和对各种气体的灵敏响应特性,使其成为研究热点^[4]。如 Kruefu^[5] 等发现,以 WO_3 为敏感电极可在 350°C 实现气体的快速检测,响应时间仅为 0.8 s ,且恢复比高达 $192(R_a/R_g)$ 。传统的 WO_3 制备方法主要有化学沉淀法^[6]、静电纺丝法^[7]、柠檬酸络合法^[8]及溶胶-凝胶法^[9]等。但这些方法工艺较为复杂,需引入液相、高温处理等工艺步骤,易对传感器的其他功能材料和关键结构造成破坏^[10]。物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)具有成本低、与微型电子机械系统(Micro-Electro Mechanical System, MEMS)工艺兼容、工艺简单等特点,是理想的高性能薄膜电极制备方法。然而,采用磁控溅射法制备用于 YSZ 基气体传感器的敏感电极材料鲜有报道。基于此,亟待开展 WO_3 敏感电极材料的制备及气敏性能研究工作。

本文通过磁控溅射法制备了 WO_3 敏感电极材料,研究了不同退火温度^[11]对其结构、形貌和成分的影响,并研究了其作为敏感电极材料的气敏性能,为固体电解质气体传感器的应用开发提供参考。

1 实验部分

1.1 实验原材料与仪器

W 靶(纯度 99.99%,合肥科晶材料技术有限公司),YSZ 衬底(摩尔比, $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 92 : 8$, $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$,合肥科晶材料技术有限公司),Pt 料($\Phi 2\text{ mm} \times \Phi 5\text{ mm}$,纯度 99.99%,中诺新材技术有限公司),高温导电银胶(武汉双键开姆密封材料有限公司),无水乙醇(AR),丙酮(AR),去离子水,磁控

溅射镀膜仪(图 1 示),电子束蒸发镀膜仪及高温管式炉。

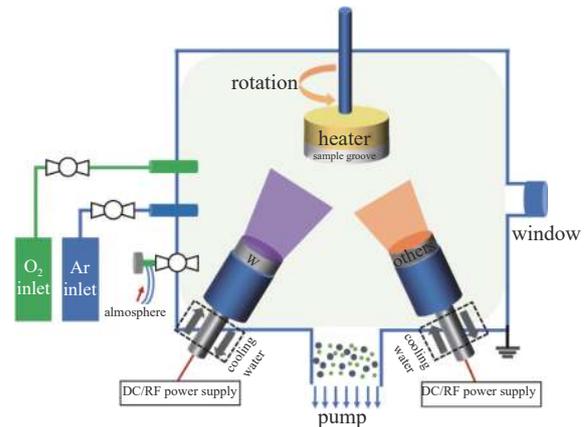


图1 磁控溅射示意图

Fig. 1 Schematic diagram of magnetron sputtering

1.2 基于 YSZ 气体传感器的制备及表征

基于 YSZ 气体传感器的制备流程如下:将清洗好的 YSZ 陶瓷衬底放置于具有旋转架的样品台上。首先在衬底上沉积 80 nm 的 Pt 层作为参比电极,其制备是采用配备有石英晶体探测器的电子束蒸发镀膜仪以 1 \AA/s 蒸发速率通过时间来控制厚度(使用前已对探测器监控的厚度进行校正)。随后采用磁控溅射制备 WO_3 敏感电极。Ar 和 O_2 分别作为溅射气体和反应气体,沉积前将溅射腔室抽真空至 $1.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$,设置溅射功率为 80 W ,预溅射 10 min 以去除表面污染物。由于温度对薄膜的形成起着重要作用,如影响薄膜的晶体质量和氧空位含量^[12]。因此,将制备的样品放入管式炉中进行不同温度退火,退火时间均为 2 h 。详细的制备参数见表 1。样品编号为 #1, #2, #3, #4, #5, 分别对应于未退火, 300°C 退火, 400°C 退火, 500°C 退火及 600°C 退火下的样品。

表 1 WO_3 敏感电极材料制备参数

Tab. 1 Sample fabrication parameters of WO_3 thin films

Experiment Conditions	Experimental parameters
Target	W (purity > 99.99%)
Substrate	YSZ
The distance between target and substrate	7 cm
Deposition time	30 min
Sputter pressure	1 Pa
Substrate temperature	Room temperature

采用 X-射线衍射仪(XRD, smartlab)对电极材料的物相组成进行测试分析, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ nm}$) 作为 X 射线衍射源, 步进扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 扫描角度 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALab 250Xi)分析样品的元素价态, 扫描步长为 0.1 eV , 分析前对谱图的 $\text{C}1s$ 峰进行了峰位校正。原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension Icon)被用于测量样品表面粗糙度。场发射扫描电子显微镜(FSEM, Tescan Mira 4)结合能谱仪(EDS, Oxford Xplore30)用于观察样品表面形貌。利用表面轮廓仪(Burker, Dektak, XT)测试了样品厚度和体式显微镜(LEICA-

DMS1000)观察了电极宏观形貌。

1.3 气敏性能测试

将上述制备好(退火后)的 YSZ 气体传感器通过高温导电银胶粘上 Cu 引线, 随后固化, 样品结构示意图及固化过程如图 2 示。测试过程如下: 将固化后的样品放入腔室中, 抽真空至 1 Pa 。然后升温至 650°C , 测试了在该温度下传感器对 NO_2 的气敏性能。其中通入的氧浓度为 $6\%\sim 21\%$, NO_2 浓度为 500 ppm 。测试基于常规静态测试, 采用数字万用表(美国, Agilent, 34401A)和静电计(美国, KEITHLEY, 2604B)作为测试设备, 如图 3 示。

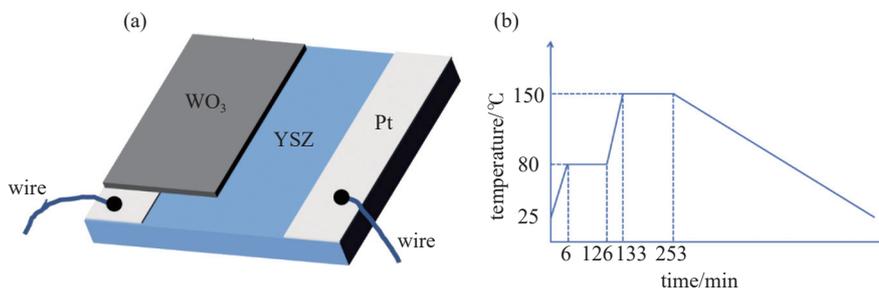


图2 气体传感器(a)示意图及(b)固化流程

Fig. 2 Gas sensor (a) schematic and (b) curing process

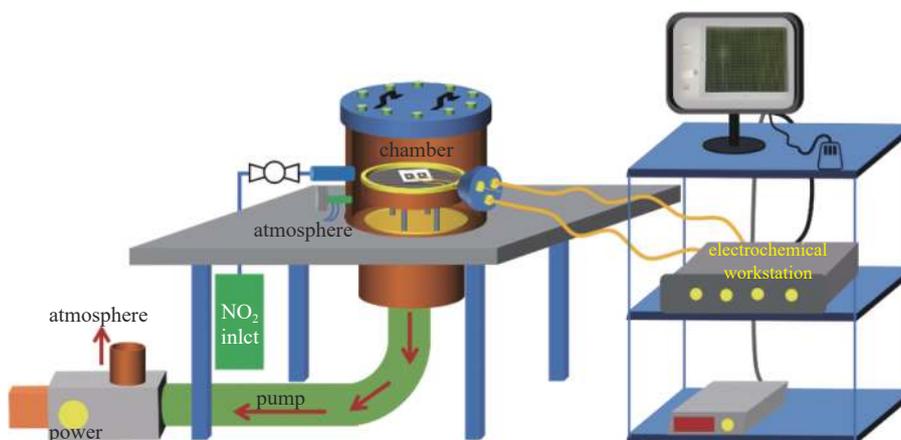


图3 气敏性能测试平台示意图

Fig. 3 Gas sensitive performance test platform schematic diagram

2 结果与讨论

2.1 敏感电极材料的物相与微观结构分析

图 4 显示了退火后薄膜的 XRD 图谱, 退火温度分别为室温、 300°C 、 400°C 、 500°C 和 600°C 。从图 4(a)可以发现, 当退火温度达到 400°C 及以上时, 样品出现明显衍射峰, 表明较高的退火温度有助于 WO_3 薄膜结晶, 并产生了择优取向。这与文

献 [13] 报道的 WO_3 在 300°C 左右由非晶态转变为晶态的相变一致。#3~#5 均在 23.14° 、 23.64° 、 24.37° 出现了明显衍射峰, 经与 JCPDS No: 20-1323 卡片比对, 其分别为 WO_3 的 (002)、(020) 与 (200) 晶面, 对应于 WO_3 的三斜相。进一步观察可以发现, 随着退火温度的升高, (002) 晶面衍射峰变得强烈和尖锐。图 4(c) 为不同退火条件下薄膜厚度, 表明随着退火温度升高, 薄膜厚度呈现逐渐增大

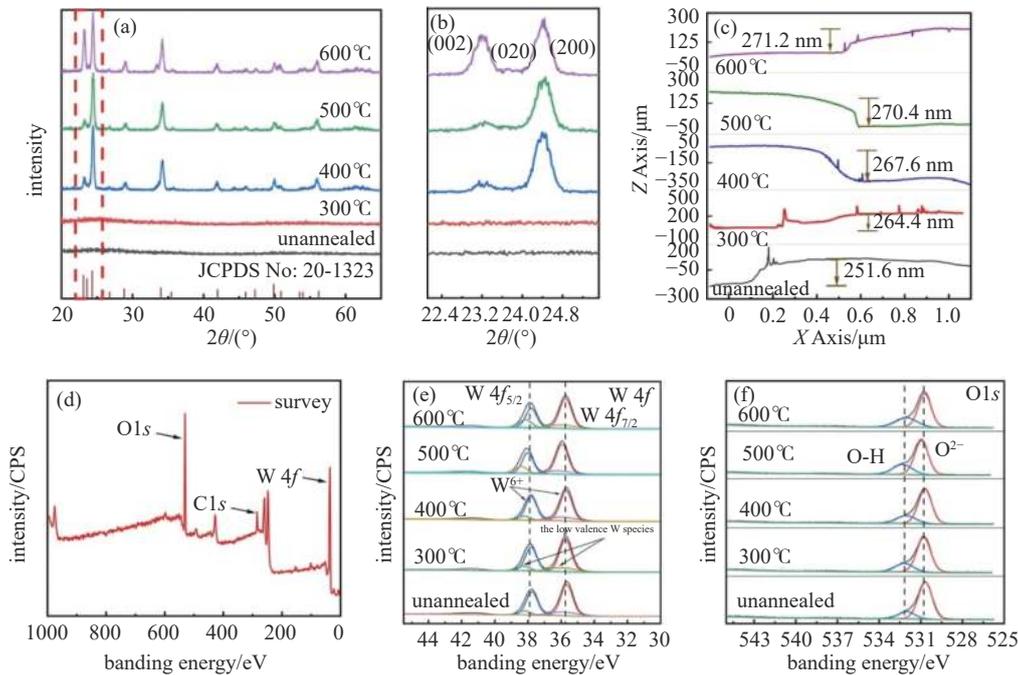


图4 WO₃ 薄膜 XRD 和 XPS 图。(a)不同退火温度下 XRD 图, (b)2θ 从 20.5°~25.5°部分的放大图, (c)不同退火条件下薄膜厚度, (d)400°C 条件下 XPS 全谱图, (e)不同退火温度下 W4f 图谱, (f)不同退火温度下 O1s 图谱

Fig. 4 XRD and XPS patterns of WO₃ thin films. (a) XRD patterns at different annealing temperatures, (b) amplification diagram of 2θ from 20.5° to 25.5°, (c) the diagram of film thickness, (d) full spectrum at 400°C, (e) W4f spectra at different annealing temperatures, (f) O1s spectra at different annealing temperatures

的趋势。

此外, 通过谢乐公式^[14](式 1)对垂直方向上的晶粒大小情况进行了计算。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

式中, λ 为入射 X 射线波长(1.5405 Å), K 为常数, 取 0.9, θ 为衍射角, β 为衍射峰半高宽, D 为晶粒尺寸。通过谢乐公式计算了样品在不同退火温度下(002)晶面衍射峰的半峰宽及晶粒的横向尺寸, 如表 2 所示。结果表明随着退火温度增加, WO₃ 的(002)晶面衍射峰半高宽呈减小趋势, 说明薄膜晶粒增大, 同时结晶质量提高。

表 2 不同退火温度下 WO₃ 薄膜半峰宽及晶粒大小

Tab. 2 Structural and morphological properties of WO₃ nanostructures annealed at different annealing temperatures

Sample	2θ/(°)	FWHM/(°)	Average Crystallite Size/nm
#3	24.41	0.3567	22.5
#4	24.46	0.3471	23.1
#5	24.45	0.3466	23.2

未退火及退火样品的 XPS 图谱如图 4 所示。

图 4(d)显示了样品的典型全谱测试结果, 显示了两个元素峰 W 和 O。分别位于 531 eV 和 36 eV。图 4(e)是 5 组样品 XPS 的 W 元素分谱及其高斯拟合曲线。其中位于 36.1 eV 处的峰值对应于 W4f_{7/2} 的峰, 而位于 38.2 eV 处的峰值对应于 W4f_{5/2} 的峰, 峰面积比为 3 : 4, 表明 W 以+6 价存在。与 WO₃ 薄膜文献 [15] 报道峰位一致。W⁶⁺ 在 36.1 和 38.2 eV 处的峰值分别对于 W4f_{7/2} 和 W4f_{5/2} 电子轨道。在 35.9 和 38.1 eV 处的观察到两个弱峰, 这是 W 的低价态形式。存在低价态的 W 主要是由于氧空位介导的 WO₃ 中通过共用角连接的边缘而导致的结构扭曲和重构^[16]。进一步观察可以发现, 随着退火温度升高, W4f 电子谱峰向高结合能方向移动。当原子失去电子时, 轨道上电子的结合能会增加, 表现在 XPS 谱图上峰位会向高结合能偏移, 这表明 W 的价态呈现增大趋势。图 4(f)为不同退火温度下 O 1s 电子谱峰。在 529.7 eV 和 531.0 eV 处出现了两个峰, 这是由于 WO₃ 普遍存在的晶格氧及氧空位^[17]。WO₃ 的氧空位相对含量随着退火温度增加而逐渐增多。并且随着退火温度的升高, 薄膜逐渐

由无定形变为结晶,同时 XPS 结果表明,与非晶态相比,晶态具有更多的氧空位。这有助于促进 O^{2-} 的离子传输,增加导电性。

图 5 为不同退火温度下 WO_3 薄膜表面的微观形貌、元素分布及成分含量分析图。由图 5(a)-(e) 可以看出,随着退火温度的升高,晶粒逐渐增加,且颗粒大小生长均匀。在退火温度为 600°C 时,薄膜表面出现了部分颗粒聚集现象。Mapping 结果印证

了 W、O 元素存在。由图 5(h) 可知,未退火时化合物呈现出氧不足情况,但随着退火温度升高, WO_x 化学计量比逐渐增大。随着退火温度升高至 500°C 及以上时,呈现出氧富足情况,这一结果的出现与 XPS 分析结果一致。这被认为是由于沉积在基底上的非晶 W 在低温退火过程中没有完全氧化,并且 W 的氧化程度随着退火温度的升高而增加。

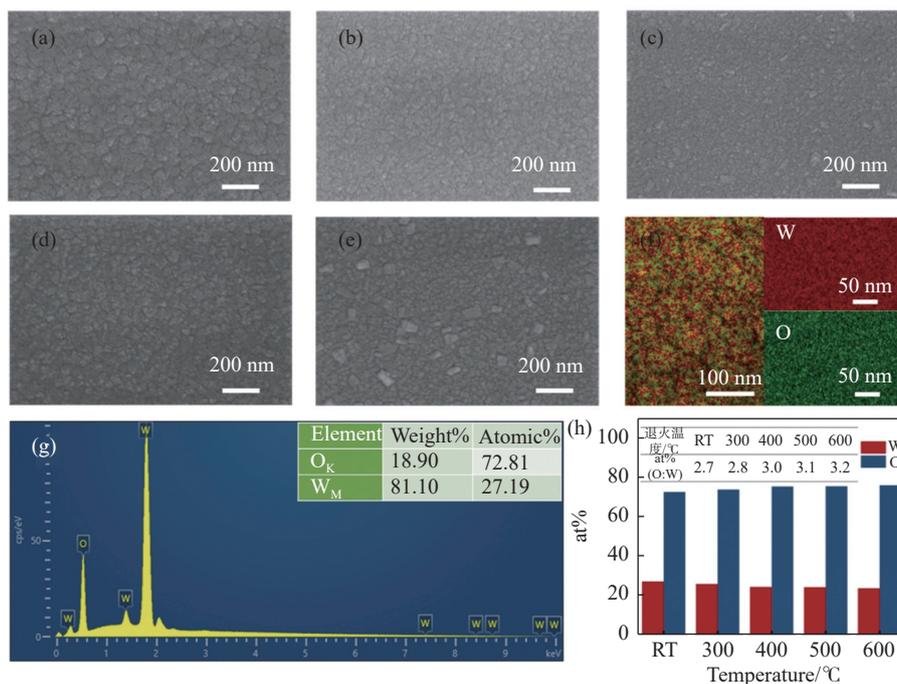


图5 不同退火温度下 WO_3 薄膜表面形貌图。(a)-(e)分别对应#1-#5样品,(f)和(g)分别为#1样品的EDS面扫图谱及元素含量分布情况,(h)为不同退火温度下 WO_3 薄膜的O、W原子含量比

Fig. 5 Surface morphology images of WO_3 thin films at different annealing temperatures (a)-(e) corresponding to samples #1-#5, respectively (f) and (g) represent the EDS surface scan spectra and elemental distribution of sample #1, respectively (h) denotes the atomic ratio of O to W in WO_3 thin films at different annealing temperatures

图 6 中(a)-(e)分别代表样品#1、#2、#3、#4、#5,扫描范围为 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 。#1-#5样品的平均粗糙度(R_a)分别为 1.75、0.607、2.24、2.11、2.09 nm;其均方根数值(R_q)分别为 2.2、0.751、2.83、2.62、2.65 nm,二者呈现相同的趋势。可以看出:晶态 WO_3 与非晶态 WO_3 的薄膜表面形貌发生了较大差异。非晶态的 WO_3 薄膜样品的表面以纳米颗粒为主,分布比较均匀。

#2样品未观察到颗粒存在,但表面有较大起伏出现,这是由于当温度达到结晶温度的时候,薄膜表层开始产生了大小不均匀的结晶化晶粒,相邻的小颗粒有逐渐融合的趋势,形成了类似岛状的颗

粒^[18]。随着退火温度的增加,薄膜的表面粗糙程度也随之增加。样品#3、#4、#5已经可以明显看到颗粒开始生长,晶粒尺寸增大,颗粒大小相对密集,由于 WO_3 膜分子受环境温度的影响,晶体晶格的平均动能增加,逐渐形成低自由能的网络结构,膜内颗粒间聚集。这与退火增加薄膜折射率的规律是一致的,与一些学者制备出的 WO_3 薄膜具有相同的性能^[19]。

2.2 气敏性能测试及分析

本研究对传感器样品进行了气敏性能测试,所选样品编号为#3,测试温度为 550°C ,待测气体为

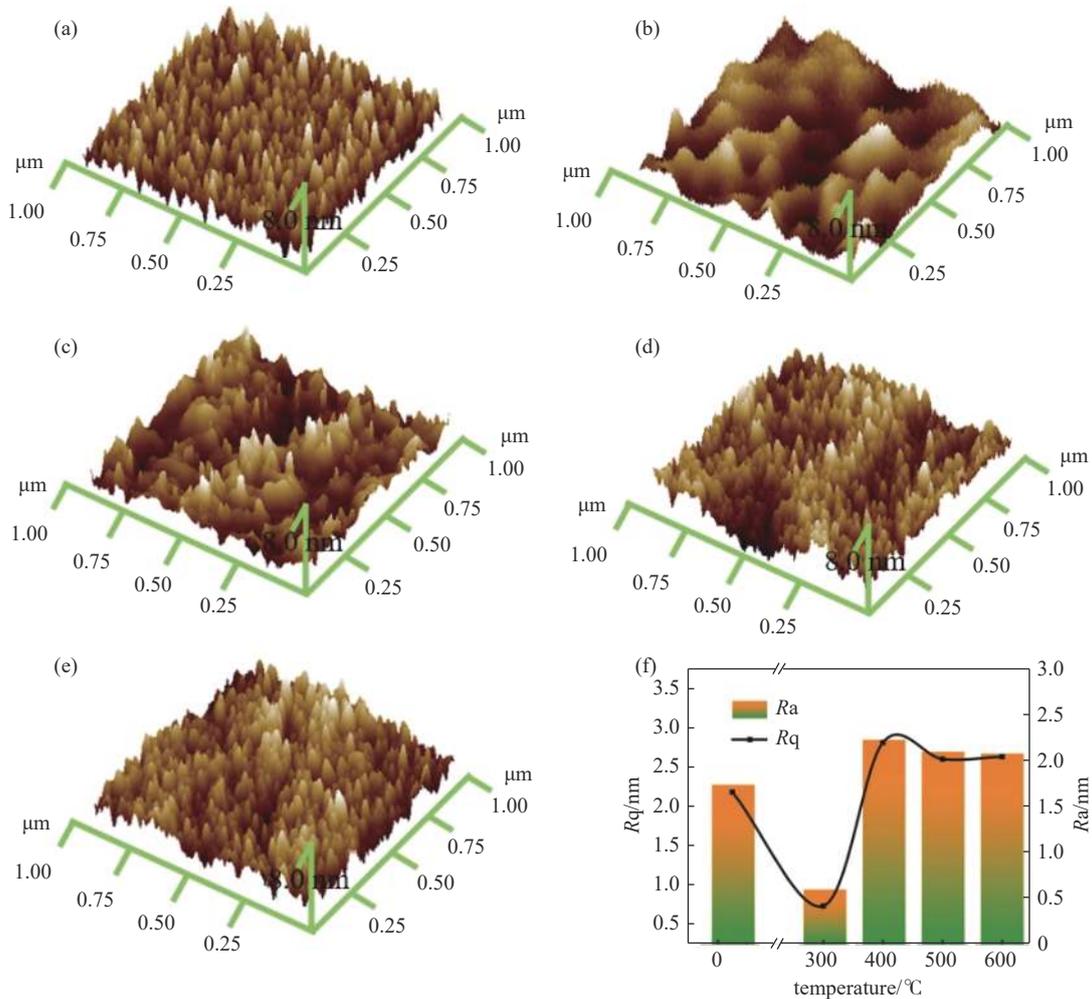


图6 WO₃ 薄膜的 AFM 测试结果(a)-(e)分别为未退火、300°C、400°C、500°C 和 600°C 退火, (f)为对应薄膜的粗糙度
 Fig. 6 AFM results of WO₃ thin films. (a)-(e) represent the films before annealing and after annealing at 300°C, 400°C, 500°C, and 600°C, respectively (f) indicates the corresponding roughness of the films

NO₂。图 7(a)示出了在 550°C 的操作温度下不同 NO₂ 气体浓度(50-250 ppm)下传感器响应的恢复曲线。如图所示,随着 NO₂ 浓度的增加,NO₂ 传感器的响应值逐渐增加,检测极限达到 50 ppm,响应值为 2.6 mV。图 7(b)表示响应值在 50-250 ppm 范围内的 NO₂ 浓度对数的关系。在 550°C 的工作温度下,传感器的响应值与 NO₂ 浓度的对数具有良好的线性关系,斜率为 3.54 mV/dec。这种线性关系表明,作者制备的气体传感器符合混合势模型。此外,传感器的重复性也是评价传感器灵敏度的重要指标。图 7(c)所示是 550°C 工作温度下 100 ppm NO₂ 连续循环的响应恢复特性曲线,3 次连续响应恢复曲线表明传感器在连续测试中保持相对稳定。

#3 传感器对 NO₂ 气体体现出良好的气敏性能,是由于当传感器与待测气体接触时(NO₂ 和空气的

混合气),同时发生两个电化学反应形成局部电池,传感器的响应信号为达到稳态时形成了电位。通过对不同气体的气敏性能分析,可以得出其敏感电极的反应机理如图 7(d)所示,当 YSZ 的 RE(Pt)和 SE(WO₃)暴露在相同的气体气氛中时,在 TPB 上会发生化学反应,气体与工作电极表面反应产生离子,形成电势差,从而知道待测气体的浓度。

3 结论

本文采用磁控溅射方法成功制备了 WO₃ 固体电解质敏感电极材料。通过工艺调控在不同退火温度条件下得到了不同氧化程度的三斜相 WO₃。退火温度为 400°C 薄膜开始有明显的尖锐衍射峰出现并且伴随着氧空位的形成。随着退火温度升高,晶粒尺寸呈现逐渐增大趋势且氧空位含量增多。通过气敏性能测试表明所制备敏感电极对 NO₂ 表

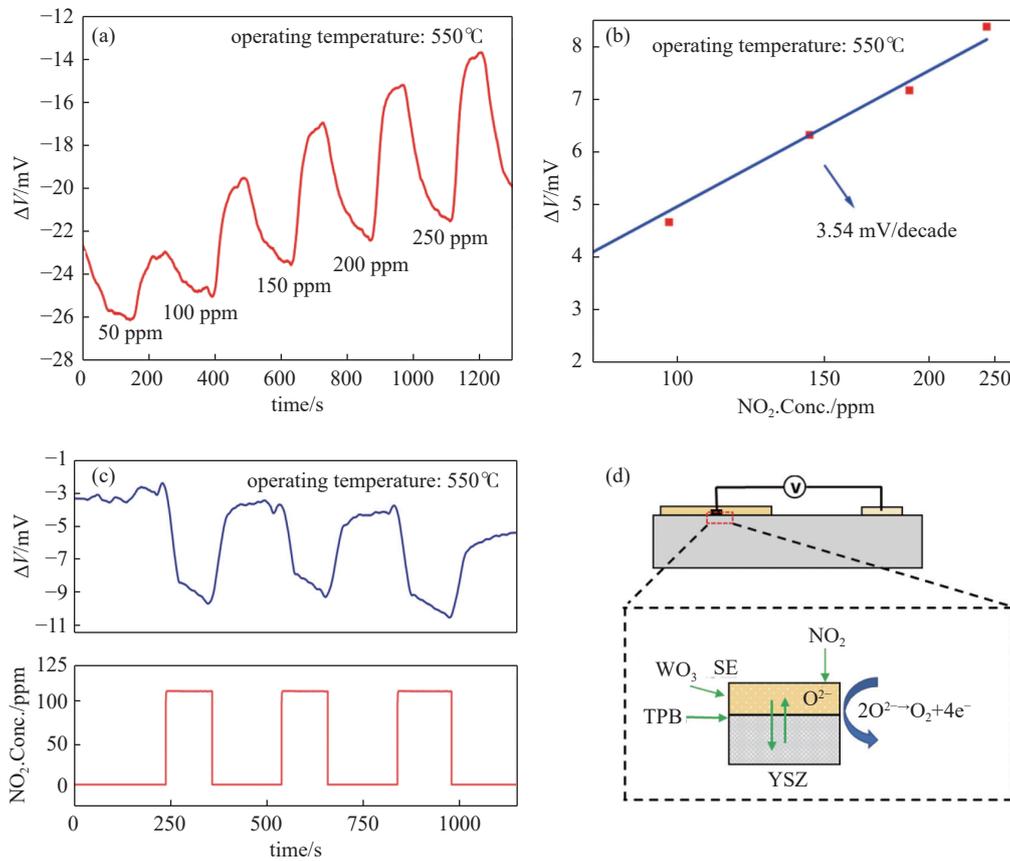


图7 #3 样品气敏传感器测试结果。(a)不同 NO_2 浓度的响应和恢复瞬态曲线, (b)传感器的 ΔV 与 NO_2 浓度对数的关系, (c)传感器对 NO_2 的连续响应和恢复特性, (d)气敏机理示意图

Fig. 7 Gas sensor results of sample #3. (a) Transient response and recovery curves at different NO_2 concentrations, (b) relationship between ΔV of the sensor and the logarithm of NO_2 concentration, (c) continuous response and recovery characteristics of the sensor to NO_2 , (d) schematic diagram of gas sensing mechanism

现出响应特性行为, 在 550°C 对 250 ppm 的 NO_2 的响应值为 8 mV 。本研究为制备与 MEMS 兼容的具有气体敏感性能传感器器件提供参考, 它为传感器领域带来了广阔的发展空间。

参 考 文 献

- [1] Provenzano V, Holtz R. Nanocomposites for high temperature applications[J]. *Materials Science and Engineering: a*, 1995, 204(1): 125–134
- [2] Park J, Yoon B, Park C, et al. Sensing behavior and mechanism of mixed potential NO , sensors using NiO , NiO (Plus YSZ) and CuO oxide electrodes[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2009, 135(2): 516–523
- [3] Diao Q, Yin C, Guan Y, et al. The Effects of Sintering Temperature of MnCr_2O_4 Nanocomposite on the NO_2 Sensing Property for Ysz-based Potentiometric Sensor[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2013, 177: 397–403
- [4] Yu H, Song Z, Liu Q, et al. Colloidal Synthesis of Tungsten Oxide Quantum Dots for Sensitive and Selective H_2S Gas Detection[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2017, 248: 1029–1036
- [5] Kruefu V, Wisitsoraat A, Tuantranont A, et al. Ultra-sensitive H_2S sensors based on hydrothermal/impregnation-made Ru-functionalized WO_3 nanorods[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2015, 215(Brescia, ITALY): 630–636
- [6] Yin C, Guan Y, Zhu Z, et al. Highly Sensitive Mixed-potential-type NO_2 Sensor Using Porous Double-layer Ysz Substrate[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2013, 183: 474–477
- [7] Zhi M, Koneru A, Yang F, et al. Electrospun $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ofibers for a high-temperature electrochemical Carbon Monoxide Sensor[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(30)
- [8] Hao X, Ma C, Yang X, et al. Ysz-based Mixed Potential H_2S Sensor Using La_2NiO_4 Sensing Electrode[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2018, 255: 3033–3039
- [9] Hao X, Wang B, Ma C, et al. Mixed Potential Type Sen-

- tor Based on Stabilized Zirconia and Co_{1-x}Zn_x Fe₂O₄ Sensing Electrode for Detection of Acetone[J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2018, 255: 1173–1181
- [10] Deng Y, Chen W, Li B, et al. Physical Vapor Deposition Technology for Coated Cutting Tools: a Review[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 18373–18390
- [11] Verma M, Singh K, Kumar A, et al. Reactive Magnetron Sputtering Based Synthesis of WO₃ Nanoparticles and Their Use for the Photocatalytic Degradation of Dyes[J]. *Solid State Sciences*, 2020, 99
- [12] Rusli N, Muhammad R, Ghoshal S, et al. Annealing Temperature Induced Improved Crystallinity of Ysz Thin Film[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(5)
- [13] Liu H, Xu Y, Zhang X, et al. Influence of Structural Orientation of Tungsten Oxide Films on Gas Sensing Properties[J]. *Sensors and Actuators A-physical*, 2023, 349
- [14] Harshulkhan S M, Janaki K, Velraj G, et al. Effect of Ag doping on structural, optical and photocatalytic activity of tungsten oxide (WO₃) nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2016, 27(5): 4744–4751
- [15] Xia Z, Wang H, Su Y, et al. Enhanced Electrochromic Properties By Improvement of Crystallinity for Sputtered WO₃ Film[J]. *Coatings*, 2020, 10(6)
- [16] Cong S, Yuan Y, Chen Z, et al. Noble Metal-comparable Sens Enhancement From Semiconducting Metal Oxides By Making Oxygen Vacancies[J]. *Nature Communications*, 2015, 6
- [17] Zhang N, Li X, Ye H, et al. Oxide Defect Engineering Enables to Couple Solar Energy Into Oxygen Activation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(28): 8928–8935
- [18] Khudadad A, Yousif A, Abed H, et al. Effect of Heat Treatment on WO₃ Nanostructures Based NO₂ Gas Sensor Low-cost Device[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 269
- [19] Rao S, Parne 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