

液相等离子喷涂制备 Au-WO₃ 复合涂层及其气敏机理

陈晓晓¹, 姚阳光¹, 谭礼明¹, 顾青山¹, 袁建辉¹, 赵文杰²

(1.上海工程技术大学, 上海 201620;

2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘 要: **目的** 提高 WO₃ 基涂层的气敏性能。**方法** 以 WCl₆ 为前驱体原料, 加入一定量的纳米 Au 颗粒制成稳定的喷涂浆料, 采用液相等离子体喷涂技术制备出 Au 掺杂的 WO₃ 基复合涂层。通过扫描电子显微镜 (SEM) 及其附带的能谱仪、X 射线衍射仪 (XRD) 等对 Au-WO₃ 复合涂层的微观结构进行表征。通过自主搭建的气敏性能测试系统对所制备 Au-WO₃ 复合涂层的气敏性能进行测试, 并探讨了涂层的气敏机理。**结果** 前驱体液滴在等离子体热源作用下发生溶剂蒸发、WO₃ 形核、结晶和长大等一系列反应, 随后形成的 WO₃ 固体粒子发生熔化或半熔化, 并加速撞击到基体表面形成涂层。在同等条件下, 喷涂距离对 WO₃ 气敏涂层的结晶度和形貌有很大影响, 适宜的喷涂距离 (170 mm) 下获得的涂层结晶完整且晶粒细小 (20~50 nm), 有利于涂层气敏性能的发挥。Au-WO₃ 复合涂层的气敏性能均显著优于纯 WO₃ 涂层。**结论** 复合涂层气敏性能的改善归因于涂层中 Au 和 WO₃ 界面处所形成的肖特基结使复合涂层的导电性降低, 接触势垒高度增加, 初始电阻值变大。

关键词: 肖特基结; 液相等离子体喷涂; WO₃; 掺杂; 涂层; 气敏机理

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0084-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.012

Au-WO₃ Coating Prepared by Liquid-phase Plasma Spraying and Sensing Mechanism

CHEN Xiao-xiao¹, YAO Yang-guang¹, TAN Li-ming¹, GU Qing-shan¹, YUAN Jian-hui¹, ZHAO Wen-jie²

(1. Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Science, Ningbo 315201, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the gas-sensitivity properties of WO₃ based coatings. Au-WO₃ composite coating was prepared by plasma spraying technology with mixed feedstock suspensions containing a precursor as WCl₆ and a certain ratio of nano-Au. SEM, EDS and XRD were used to characterize the microstructures of Au-WO₃ composite coating. The gas-sensitivity properties of prepared Au-WO₃ composite coating were studied by a self-made gas-sensitivity test system and the gas sensitivity mechanism was researched. During the suspension plasma spraying, the solvent of the precursor droplets was evaporated and

收稿日期: 2018-10-20; 修订日期: 2019-01-04

Received: 2018-10-20; Revised: 2019-01-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51301192, 51805316); 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室开放基金项目 (2017K06)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51301192, 51805316) and the Foundation of Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Chinese Academy of Sciences (2017K06)

作者简介: 陈晓晓 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: CHEN Xiao-xiao (1991—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 袁建辉 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: yuanjianhui0002@163.com

Corresponding author: YUAN Jian-hui (1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering. E-mail: yuanjianhui0002@163.com

then the nucleation, crystallization and growth of WO₃ occurred. Then, the formed WO₃ solid particles were melted or semi-melted, and accelerated to impact the surface of the substrate to form a coating. The effects of the spraying distance on the crystallinity and morphology of the WO₃ coatings were significant under the same conditions. A coating with integrity crystal and fine grains (20~50 nm) was obtained at the spraying distance of 170 mm which was conducive to gas-sensitivity properties. The gas-sensitive properties of the Au-WO₃ composite coating were significantly better than that of the pure WO₃ coatings. A schottky junction formed at the interface of Au and WO₃ improves the gas-sensitive properties of composite coating and leads to a reduction in conductivity of the composite coating. Therefore, the height of the contact barrier increases and initial resistance becomes large.

KEY WORDS: schottky junction; liquid-phase plasma spraying; WO₃; doping; coating; gas sensitivity mechanism

在医疗、工业与环境等领域中，要求对空气中的有害气体（NO、NO₂、CO、SO₂、H₂S 等）浓度进行实时检测，因此亟需开发高性能的气体传感器。半导体气体传感器由于具备结构形式简单、体积小、使用寿命较长且无须维护等优点，是传感器在商业化应用过程中比较成功的一种类型^[1-2]。半导体气体传感器的核心部分就是气敏涂层，用于制备传感器涂层的常用材料主要有氧化锌（ZnO）^[3-4]、氧化锡（SnO₂）^[5-6]和氧化铁（Fe₂O₃）^[7-8]，但这些材料存在功耗高、选择性差、受环境温湿度影响大、缺乏稳定性等局限性。相对于传统常用材料，WO₃ 对 NO₂ 具有极高的分辨率与灵敏度，是一种可应用在气体传感器涂层上的理想材料^[9-10]。

目前商用的半导体传感器气敏涂层常用的生产工艺主要有两种——磁控溅射与丝网印刷。其中，溅射设备需要的工作环境为真空，其溅射速率慢，薄膜气孔率可控性差，形成成本高。而丝网印刷制备出的涂层存在结构重复性较差的问题，必须采用费时的高温后处理工艺（为了提高涂层与基体的结合强度以及除去涂层中的有机粘结剂），所以开发出可替代上述方法且高效、低成本的高新技术来制备气敏涂层一直是业界的目标。液相等离子体喷涂是一种制备微结构可控涂层的新兴技术，由于直接用金属盐作为前驱体，所制备涂层的缺陷尺寸以及晶粒更小且可控，比表面积更大，更加适合用于制备传感器气敏涂层。同时，采用液相等离子体喷涂技术制备的气敏涂层具有更为优异的结合强度，且该方法无需使用真空设备和后续的热处理，在生产成本以及效率上具有传统工艺不可比拟的优势。

已有的研究表明，金属（Ag、Pt 和 Au 等）掺杂物在改善气体传感器的灵敏度方面具有明显作用^[11-12]。Shim 等^[13]用 Au 掺杂制备出圆顶形状的纳米 WO₃，与纯 WO₃ 比较，圆顶形状的纳米 WO₃ 对 NO₂、C₆H₆、NH₃、C₂H₅OH、H₂、CO 和 CH₃COCH₃ 等气体的响应方面至少提高了 5 倍。T. D. Senguttuvan 等^[14]研究发现，通过煅烧工艺制备的 Pt 掺杂 WO₃ 涂层对 NH₃ 的响应和选择性均高于传统市售的纯 WO₃，并且和煅烧的温度无关。Hoel 等^[15]制备了 Pd 掺杂的 WO₃ 薄膜，发现掺有 Pd 的传感器可以减少恢复时间，增强

了对低浓度 H₂S 的响应，在室温下表现出极强的敏感性（灵敏度约 5000），此外，低浓度的 CHOH 同样可以被探测。Chen 等^[16]制备了有 Ag 掺杂的 WO₃ 传感器，研究表明 Ag 掺杂可以把 WO₃ 基传感器的测试温度降低到 200 ℃ 以下。可见，利用贵金属掺杂改进涂层的气敏性能已经成为当前的研究热点，但是掺杂金属的种类和比例对涂层气敏性能的影响规律以及掺杂后复合涂层的气敏机理还有待深入研究。Au 是性能优异的导体材料，利用 Au 掺杂改进半导体 WO₃ 气敏性能的研究已有报道，但是现有掺杂方法极其复杂，不利于实际生产，且掺杂后涂层的气敏机理还不是十分清楚。因此，本文采用液相等离子体喷涂技术制备了 Au 掺杂的 WO₃ 基复合涂层，并对其气敏机理进行了系统研究。

1 试验

1.1 喷涂浆料制备

以氯化钨为溶质，以水和乙醇混合溶液为溶剂，构成前驱体浆料，并向其中加入 6% 的 Au 纳米粒子（粒径 5~10 nm）作为掺杂相，采用氨水调整浆料的 pH 值，以聚乙二醇为表面活性剂，采用机械搅拌和超声振荡相结合的方法使浆料保持均匀和稳定。采用蠕动泵完成对浆料的定量输送，利用压缩空气和雾化喷嘴实现对浆料的雾化，最终使浆料以微小液滴的形式进入等离子体火焰中，经过加热和蒸发，形成固体晶粒，在传感器表面形成 WO₃ 基复合气敏涂层。所用到的化学试剂如表 1 所示，喷涂浆料的配制和输送过程如图 1 所示。

表 1 化学试剂
Tab.1 Chemical reagents

Name reagent	Degree	Manufacturers
WCl ₆	AR	Aladdin reagent Co., Ltd
NH ₃ ·H ₂ O	AR	Aladdin reagent Co., Ltd
C ₂ H ₆ O	AR	Sinopharm chemical reagent Co., Ltd
C ₃ H ₆ O	AR	Sinopharm chemical reagent Co., Ltd
HO(C ₂ H ₄ O) _n H	AR	Sinopharm chemical reagent Co., Ltd
H ₂ O	AR	Sinopharm chemical reagent Co., Ltd
Au	AR	Aladdin reagent Co., Ltd

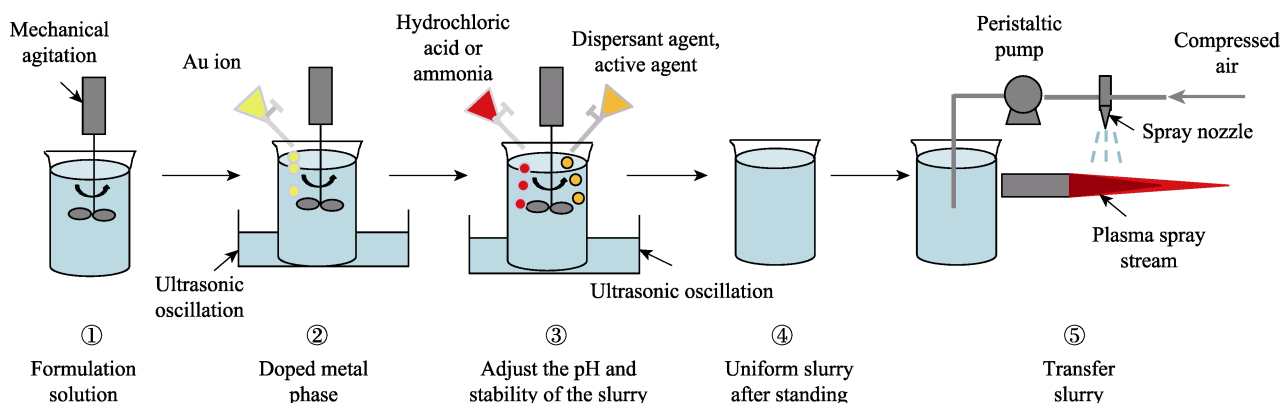


图1 喷涂浆料的配制和输送过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of preparation and transportation of the suspensions used for spraying

1.2 气敏涂层制备

用于制备气敏涂层的基体材料由三层组成,其中最底层是 Pt 加热器,中间层是 Al_2O_3 陶瓷片,最顶层是 Au 的叉指电极。在气敏涂层制备过程中,首先要把上述基体固定在不锈钢板上,把叉指电极以下的部分用掩模板挡起来,然后采用上述浆料(原料),通过液相等离子体喷涂方法在 Au 叉指电极上沉积一定厚度的 WO_3 基复合涂层(如图 2 所示)。本文所采用的等离子体喷涂系统生产厂商为北京航空制造技术研究所,型号为 APS-2000K,等离子体喷涂参数如表 2 所示,分别研究了不同喷涂距离下涂层的形成情况。同时在相同条件下制备了纯 WO_3 涂层,并将其性能与复合涂层进行对比研究。

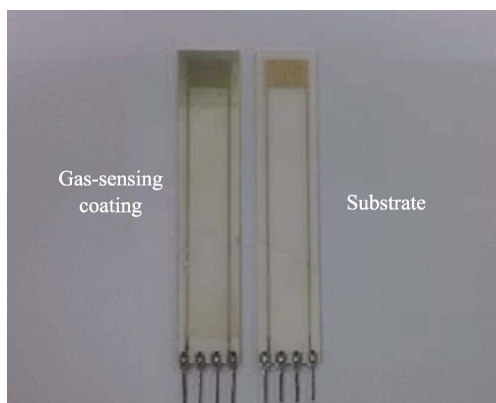


图2 制备好的气敏涂层试样和基体材料

Fig.2 Gas-sensing coating sample and substrate

表2 等离子体喷涂参数
Tab.2 Plasma spraying parameters

Number	Current /A	Voltage /V	Slurry transportation rate/(mL·min ⁻¹)	Spraying distance/mm
1	550	60	15	140
2	550	60	15	170
3	550	60	15	200

1.3 气敏涂层微结构和性能表征

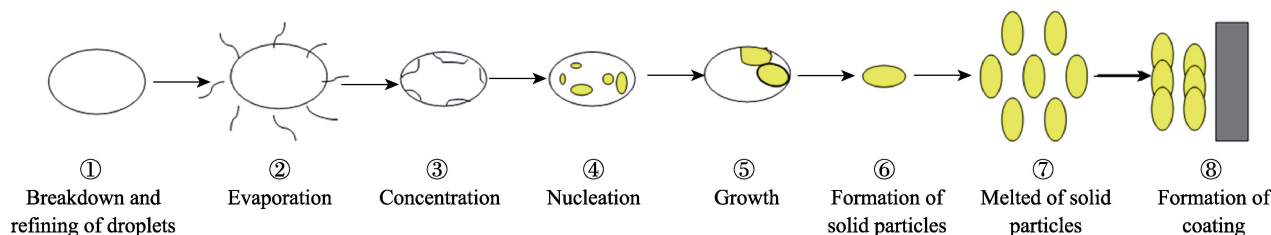
用场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-550N, Japan)观察上述制备的纯 WO_3 和 Au 掺杂 WO_3 基复合涂层的微观形貌,借助扫描电子显微镜附带的能谱仪分析所制备涂层的元素分布状态及比例,用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXS, Netherlands)分析涂层中物质的晶型结构。采用自制的气敏性能测试系统对所制备气敏涂层样品的性能进行测试,测试前,将气敏涂层样品在 200 °C 下老化至少 3 天,以增加其稳定性。

2 结果及分析

2.1 喷涂距离对涂层的影响

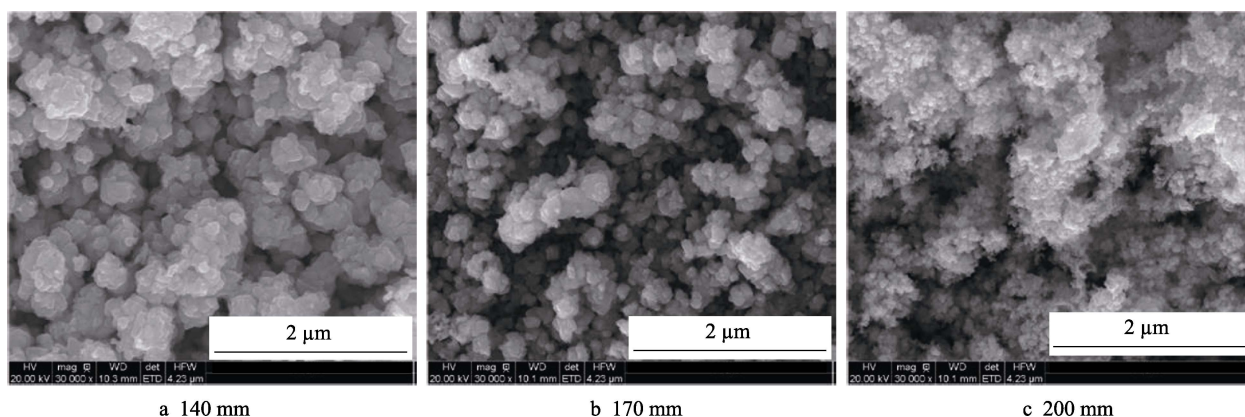
采用液相等离子体喷涂技术制备 WO_3 基涂层,其中 WO_3 的前驱体液滴在飞行过程中一般要经历以下两个基本过程:在等离子体焰流中被加热、加速和在空气中被冷却、减速。其中所发生的形态变化如图 3 所示,包括液滴空气动力学破碎细化→加热、蒸发→浓缩→固体形核→长大并烧结→形成固体颗粒→熔化→扁平化形成涂层等一系列过程,这些过程中的每一步都与所采用的液相等离子体喷涂参数有着紧密联系。已有的研究表明,在液相等离子体喷涂过程中,喷涂距离对最终获得的固体粒子(涂层基本组成单元)的温度和速度有着最为显著的影响,从而对最终获得涂层的微结构和性能产生影响。因此,本文着重研究了液相等离子体喷涂过程中喷涂距离对涂层的结晶状态和形貌的影响。

本文对喷涂功率 33 kW (550 A、60 V)、不同喷涂距离下获得的 WO_3 气敏涂层进行了研究。当喷涂距离分别为 140、170、200 mm 时,所制备涂层的表面形貌如图 4 所示。结果表明,喷涂距离对 WO_3 气敏涂层的结晶状态和形貌有很大影响。一方面,若喷涂距离过大($L=200$ mm),获得的涂层中 WO_3 颗粒排列十分疏松(图 4c)。这可能是由于喷涂距离

图 3 WO₃ 前驱体液滴在等离子体喷涂中的变化过程Fig.3 Change of the precursor (WCl₆) droplet during plasma spraying

过大, 喷涂过程中所形成的固体颗粒离开等离子体焰流后, 在空气中飞行时间延长, 其温度和动能将显著减小, 撞击到基体表面时不能产生足够的变形, 甚至反弹而脱落, 因此所获得的涂层结构疏松, 结合强度不高。另一方面, 若喷涂距离过小 ($L=140$ mm), 获得的涂层中 WO₃ 颗粒尺寸明显长大 (图 4a)。这可能是因为喷涂距离过小, 基体表面由于接近热源

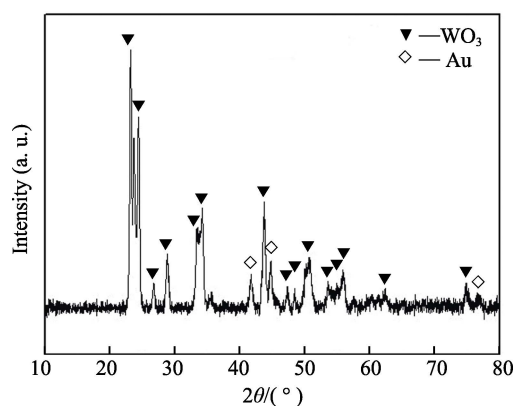
而出现过热现象, 所得涂层中 WO₃ 颗粒容易再次生长, 最终获得的涂层中晶粒尺寸将超过纳米级, 从而降低涂层气敏性能。综合以上因素考虑, 本文将 170 mm 确定为最佳喷涂距离, 如图 4b 所示, 在此喷涂距离下所获得的涂层中 WO₃ 颗粒的结晶度完好, 且晶粒尺寸仍处于纳米级, 符合涂层对良好气敏性能的要求。

图 4 不同喷涂距离下所制备 WO₃ 涂层的表面形貌Fig.4 Surface morphology of the WO₃ coatings prepared under different spraying distances

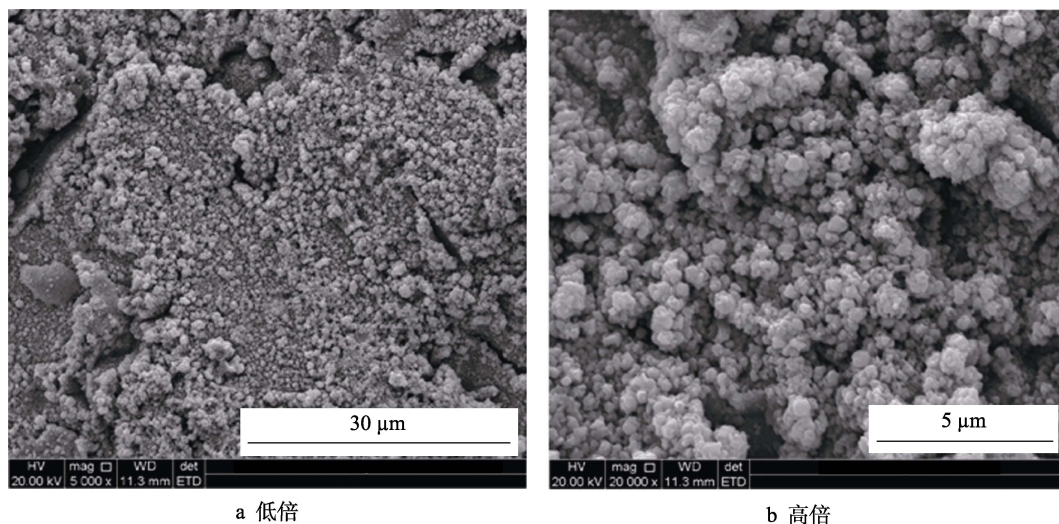
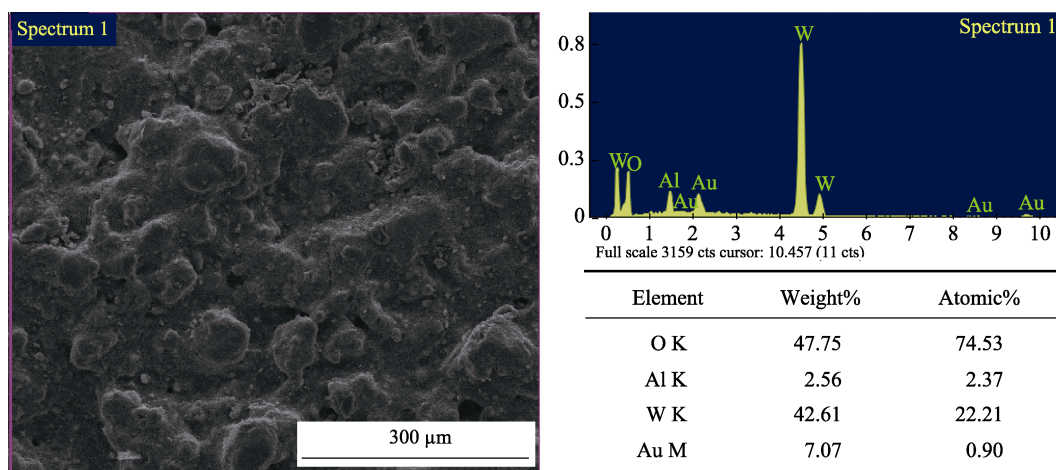
2.2 Au-WO₃ 复合涂层微观结构

利用 1.1 小节方法配制浆料, 将纳米 Au 颗粒以 6% 的比例加入到 WO₃ 前驱体浆料中, 采用优化后的等离子体喷涂工艺制备出 Au 掺杂的 WO₃ 基复合涂层。图 5 是该 Au-WO₃ 复合涂层的 XRD 图谱, 由图可见, 涂层中只有 WO₃ 和 Au 的特征峰, 未出现两者反应生成的其他中间相, 说明本文制备的复合涂层中两相并未发生化合反应。复合涂层的 XRD 图谱中 Au 的特征峰不明显, 说明复合涂层中主要成分是 WO₃, Au 的含量较低。

图 6 是 Au-WO₃ 复合涂层的表面微观形貌, 从该涂层的较低倍 SEM 图中可以看出 (图 6a), 涂层完全覆盖了基体表面, 且涂层中的颗粒之间形成了紧密接触。进一步观察 Au-WO₃ 复合涂层的较高倍 SEM 图 (图 6b) 可知, 该涂层由结晶度完整的固体颗粒堆积而成, 颗粒尺寸约为 20~50 nm。上述观察结果表明, Au-WO₃ 复合涂层在颗粒结晶度、尺寸和微观结构方面与纯 WO₃ 涂层 (图 4b) 相比没有明显区别。

图 5 Au-WO₃ 复合涂层的 XRD 图谱Fig.5 XRD of the Au-WO₃ composite coating

为了对所制备 Au-WO₃ 复合涂层的元素分布和比例进一步进行阐明, 对该涂层表面形貌和元素分布情况进行了 EDS 测试, 所得结果如图 7 所示。可见, 在 Au-WO₃ 复合涂层所观测的微区中, 均出现了明显的元素 W、O 和 Au 的特征峰, 说明此三种元素在微

图6 Au-WO₃复合涂层的表面微观形貌Fig.6 Surface morphology of the Au-WO₃ composite coating: a) low magnification; b) high magnification图7 Au-WO₃复合涂层的EDS分析Fig.7 EDS of the Au-WO₃ composite coating

区中均有分布。从元素比例来看, W 和 O 的原子比 (22.21 : 74.53) 接近于 1 : 3, 说明涂层中形成了 WO₃ 相。且涂层中 Au 的质量分数为 7.07%, 略高于浆料中 Au 的含量, 这可能是由于液相等离子体喷涂过程中, WO₃ 的挥发损失量与 Au 相比更高。经 Au-WO₃ 复合涂层的 XRD (图 5)、SEM (图 6) 和 EDS (图 7) 综合分析表明, 液相等离子体喷涂方法成功实现了 Au 掺杂 WO₃ 基复合涂层的制备。由于本文前期对 Au 掺杂后的浆料采用氨水调整 pH 值, 以聚乙二醇为表面活性剂, 采用机械搅拌和超声振荡相结合的方法使浆料保持均匀和稳定, 因此浆料中 Au 是均匀分布的。同时, 在涂层的 XRD 与 EDS 分析过程中, 所有微区的选择都是随机的, 发现所选择的每一个微区中都有 Au 和 WO₃ 的出现, 由此可推测掺杂相 Au 均匀分布在整个涂层中, 且与 WO₃ 接触紧密。

2.3 Au-WO₃ 复合涂层气敏性能

为了表征本文所制备的 Au 掺杂 WO₃ 基复合涂层的气敏性能, 利用自制的气敏性能测试系统, 在气敏传感器的工作温度分别为 100、150、200 °C 时, 测得各温度下 Au-WO₃ 复合涂层对 NO₂ (206 mg/m³) 气体的响应电阻信号 (图 8)。同时, 作为比较, 测得了相同条件下纯 WO₃ 涂层的响应电阻信号。可以看出与纯 WO₃ 涂层相比, Au-WO₃ 复合涂层无论在哪个温度下, 对 NO₂ (206 mg/m³) 气体的响应和恢复时间均较短, 表明 Au-WO₃ 复合涂层的气敏性能好于纯 WO₃ 涂层。另一方面, 在本试验中的测试时间内 (120 min), 当测试温度为 100 °C 时, Au-WO₃ 复合涂层的响应电阻最大值达到 10⁷ Ω 以上。相应地, 当测试温度为 150 °C 和 200 °C 时, 其响应电阻最大值分别达到 10⁶ Ω 和 10⁵ Ω。可见, 随着测试温度的升高, Au-WO₃ 复合涂层的响应电阻值显著下降, 这将使该

涂层灵敏度降低, 从而导致气敏性能变差。因此, 本文制备的 Au-WO₃ 气敏传感器涂层在较低温度 (100 °C) 下具有较好的灵敏度, 这也有助于节约能源和传感器的实际应用。

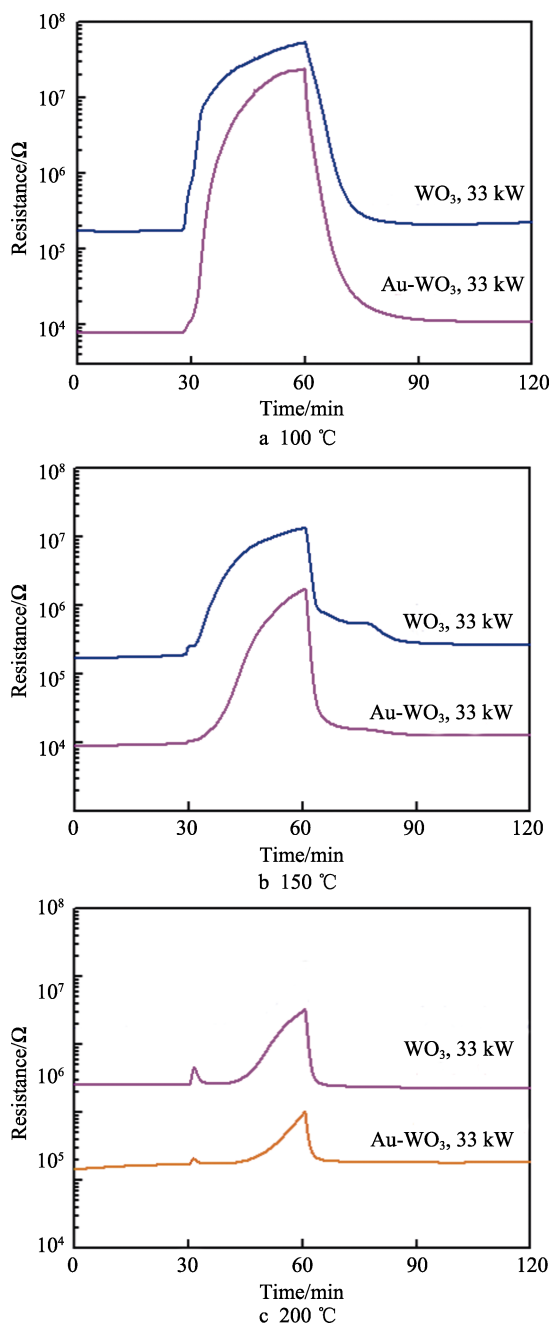


图 8 Au-WO₃ 复合涂层和纯 WO₃ 涂层在不同温度下对 NO₂ (206 mg/m³) 气体的响应电阻

Fig.8 Response resistance of the Au-WO₃ composite coating and pure WO₃ coating to NO₂ (206 mg/m³) at different temperatures

2.4 Au-WO₃ 复合涂层气敏机理分析

在液相等离子喷涂过程中, WO₃ 的前驱体 (WCl₆) 是在极大的加热和冷却速率下, 通过发生非平衡反应生成 WO₃ 的, 因此所制备的 WO₃ 一般为

非化学计量比的化合物, 其表面存在着各种缺陷, 对气体具有较强的物理或化学吸附作用。同时, 在该类多晶半导体中存在着许多的晶粒与晶界, 当其与空气中的氧接触时, 晶粒表面的大量电子被氧分子所俘获, 此时在晶粒的表面形成了吸附态的氧离子, 因此在 WO₃ 半导体的近表面形成了很多带正电的离子, 从而形成了空间电荷层, 构成晶粒间的接触势垒, 而晶粒间接触势垒的存在将对电子在晶粒间的传输产生限制。另外势垒的高度与氧气浓度在一定范围内呈现出正相关, 氧气浓度越大, 晶粒间接触势垒的高度也将越高, 此时的 WO₃ 半导体呈现出高电阻的状态。当被测试的气体是还原性气体时, 由于晶粒表面的吸附氧与还原性气体分子直接发生反应, 使被氧分子俘获的电子又重新回到了敏感材料当中, 所以晶粒表面的空间电荷层厚度相应地变小, 晶粒间接触势垒的高度也随之下降, 从而使晶粒间接触势垒对电子传输的限制降低, 导致传输电子数增加, WO₃ 半导体的电阻随之下降。反之, 如果被测气体是氧化性气体, 由于氧化性气体的电子亲和能相对较大, 因此晶粒表面的吸附氧与氧化性气体发生反应, 失去电子。另外氧化性气体直接从敏感材料上俘获电子, 从而使得晶粒间接触势垒的高度相应地增加, WO₃ 半导体的电阻也随之上升。这是液相等离子喷涂制备的 WO₃ 涂层表现出气敏性能的根本原因。同时, 由于所制备涂层中 WO₃ 的晶粒尺寸细小, 涂层是疏松多孔的, 比表面积大 (图 4b), 因此为气体提供了大量的吸附位点, 所以液相等离子喷涂制备的 WO₃ 涂层气敏性能优异。

上述的分析结果表明, 本文中采用的液相等离子喷涂方法, 使 Au 纳米颗粒通过掺杂成功进入到 WO₃ 基涂层内部, Au 均匀分布于 WO₃ 晶粒之间, 且 Au 与 WO₃ 在晶粒的界面处实现了紧密接触。同时, Au 为性能优良的导体, WO₃ 为 n 型的半导体, 且 Au 的功函数要大于 WO₃。由于 Au 与 WO₃ 之间的紧密接触, WO₃ 导带中的电子也将向 Au 流动, 稳定时二者的费米能级将达到一致, 在两类材料的界面处产生一定的电势差。因此, 一层正的空间电荷区在半导体 WO₃ 的表面形成, 复合涂层中 WO₃ 的能带将向上弯曲, 形成电子的表面势垒, 如图 9 所示。在势垒区, 空间电荷主要由电离施主形成, 电子浓度比体内小得多, 是一个高阻区域, 称为电子阻挡层。一般将金属 Au 与半导体 WO₃ 紧密接触所形成的交界面称为肖特基结。针对本文中制备的 Au-WO₃ 复合涂层, 由于涂层中肖特基结的存在, 复合涂层的导电性变差, 接触势垒高度增加, 作为气敏涂层使用时, 存在一个较大的初始电阻, 从而间接地提高了气敏特性。这就是在相同条件下, Au-WO₃ 复合涂层与纯 WO₃ 涂层相比较, 表现出更优异的气敏性能的根本原因。

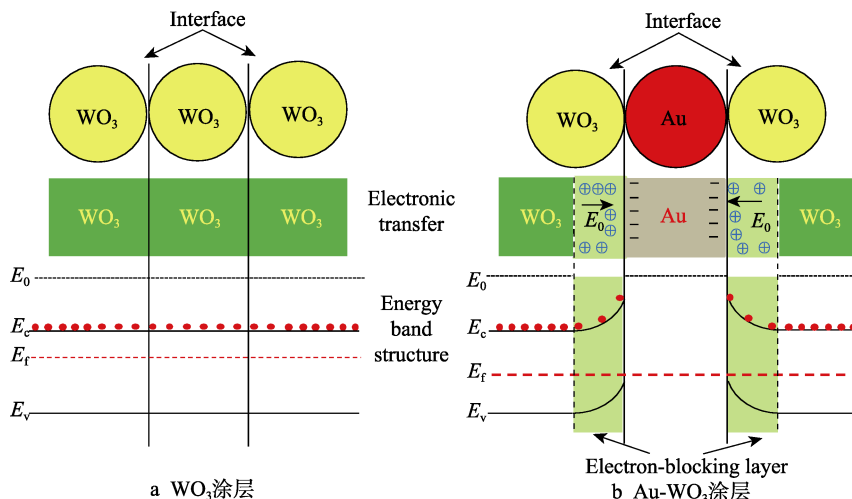


图9 纯 WO_3 涂层和 Au-WO_3 复合涂层中紧密接触的晶粒界面处电荷迁移和能带结构示意图
Fig.9 Schematic diagram of electrons migration and energy band structure at the interface of close contact grains in the (a) pure WO_3 coating and (b) Au-WO_3 composite coating

3 结论

1) 以 WCl_6 为前驱体原料, 掺杂适量的 Au 纳米颗粒, 在合适的等离子体喷涂功率 (33 kW) 和喷涂距离 (170 mm) 下, 成功制得晶粒细小 (20~50 nm) 且疏松多孔的 Au-WO_3 复合涂层, 涂层中掺杂相 Au 均匀分布于整个涂层中, 且与 WO_3 接触紧密。

2) Au-WO_3 复合涂层对 NO_2 (206 mg/m^3) 气体的气敏性能均优于纯 WO_3 涂层, 且在较低温度下 (100 $^\circ\text{C}$), 涂层具有较高的灵敏度。

3) WO_3 气敏性能产生的根本原因是晶粒之间接触势垒随所接触气体种类和浓度的变化而发生显著改变。

4) Au 与 WO_3 在紧密接触的界面处形成肖特基结, 由于两种材料费米能级存在差异, 达到平衡状态时, 形成了电子阻挡层, 使 Au-WO_3 复合涂层的初始电阻增大, 导致复合涂层气敏性能与纯 WO_3 涂层相比显著提高。

参考文献:

- [1] FRANKE M E, KOPLIN T J, SIMOU U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter?[J]. Small, 2010, 2: 36-50.
- [2] TRICOLI A, RIGHETTONI M, TELEKI A. Semiconductor gas sensors: Dry synthesis and application[J]. Angew chem int edit, 2010, 49(42): 7632-7659.
- [3] WAN Q, LI Q H, CHEN Y J, et al. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors[J]. Appl phys lett, 2004, 84(18): 3654-3656.
- [4] ZHANG J, WANG S, XU Y, et al. ZnO hollow spheres: preparation characterization, and gas sensing properties[J]. Sens actuators B: Chem, 2009, 139(2): 411-417.
- [5] WEI F, ZHANG H, YING M, et al. Template-free synthesis of flowerlike SnO_2 hierarchical nanostructures with improved gas sensing performance[J]. Sens actuators B: Chem, 2015, 215: 15-23.
- [6] SUN P, CAO Y, LIU J, et al. Dispersive SnO_2 nanosheets: Hydrothermal synthesis and gas-sensing properties[J]. Sens actuators B: Chem, 2011, 156(2): 779-783.
- [7] CHEN J, XU L, LI W, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications[J]. Advanced materials adv mater, 2005, 17(5): 582-586.
- [8] OUYANG J, PEI J, KUANG Q, et al. Supersaturation-controlled shape evolution of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanocrystals and their facet-dependent catalytic and sensing properties[J]. ACS appl mater interfaces, 2014, 6(15): 12505-12514.
- [9] ESPID E, TAGHIPOUR F. Development of highly sensitive $\text{ZnO/In}_2\text{O}_3$ composite gas sensor activated by UV-LED[J]. Sensors & actuators B chemical, 2016, 241: 828-839.
- [10] BARANOV A, SPIRJAKIN D, AKBARI S, et al. Optimization of power consumption for gas sensor nodes: a survey[J]. Sensors and actuators A: Physical, 2015, 233(8): 279-289.
- [11] YANG Z, YANG N, PILENI M P. Nano kirkendall effect related to nanocrystallinity of metal nanocrystals: Influence of the outward and inward atomic diffusion on the final nanoparticle structure[J]. Journal of physical chemistry C, 2015, 119: 22249-22260.
- [12] 张芦元. ZnO 纳米材料的合成与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
ZHANG Lu-yuan. Research on the synthesis and properties of ZnO nano-materials[D]. Jinan: Shandong University, 2012.
- [13] SHIM Y S, MOON H G, KIM H D, et al. Au-decorated WO_3 cross-linked nanodomes for ultrahigh sensitive and selective sensing of NO_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [J]. RSC advances, 2013, 26: 10452-10459.
- [14] SENGUTTUVAN T D, SRIVASTAVA V, TAWAL J S. Gas sensing properties of nanocrystalline tungsten oxide synthesized by acid precipitation method[J]. Sensors & actuators B chemical, 2010, 150(1): 384-388.
- [15] HOEL A, REYES L F, SAUKKO S. Gas sensing with films of nanocrystalline WO_3 and Pd made by advanced reactive gas deposition[J]. Sensors & actuators B chemical, 2005, 105(2): 283-289.
- [16] CHEN L, TSANG S C. Ag doped WO_3 -based powder sensor for the detection of NO gas in air[J]. Sensors & actuators B chemical, 2003, 89(1-2): 68-75.