

基于光/热动态调控Au@ZnO气敏传感器选择性研究

王瑶, 曹静*

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2026年3月25日; 录用日期: 2026年4月28日; 发布日期: 2026年5月9日

摘要

随着环境监测与物联网的快速发展, 气体传感器的战略价值日益凸显。传统热激发金属氧化物半导体传感器存在工作温度高、功耗大等问题, 限制了其在可穿戴与分布式网络中的应用; 而光激发虽具备室温低耗的优势, 但其物理机制尚不明确。针对选择性调控这一难题, 本课题创新性地将热激发与光激发纳入统一理论框架, 提出基于费米能级调控的选择性动态切换机制。以Au@ZnO纳米结构为模型, 通过水热合成与化学沉积法制备材料, 系统研究了加热与光照条件下的气敏性能。结果表明, 该传感器呈现显著的双选择性: 热激发下对正丁醇响应优异, 在100 ppm浓度下响应值达380; 光激发下(480 nm光照)对甲醛响应最高, 100 ppm时响应值为115。研究证实, 费米能级在不同激发条件下的变化是选择性差异的关键, 所构建的选择性切换模型阐明了从“对正丁醇敏感”向“对甲醛敏感”的转变机理, 为实现气体识别能力的动态调控及设计多场景应用的高性能传感器提供了新思路。

关键词

气体传感器, 动态调控, 双选择性, Au@ZnO

Research on the Selectivity of Au@ZnO Gas Sensors Based on Dynamic Regulation of Light/Heat

Yao Wang, Jing Cao*

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: March 25, 2026; accepted: April 28, 2026; published: May 9, 2026

*通讯作者。

文章引用: 王瑶, 曹静. 基于光/热动态调控 Au@ZnO 气敏传感器选择性研究[J]. 环境保护前沿, 2026, 16(5): 741-752.
DOI: 10.12677/aep.2026.165074

Abstract

With the rapid development of environmental monitoring and the Internet of Things, the strategic value of gas sensors is becoming increasingly prominent. Traditional heat-excited metal oxide semiconductor sensors have problems such as high operating temperature and high power consumption, which limit their application in wearable and distributed networks. Although light excitation has the advantage of low room temperature consumption, its physical mechanism is still unclear. Aiming at the problem of selective regulation, this project innovatively incorporates thermal excitation and light excitation into a unified theoretical framework and proposes a selective dynamic switching mechanism based on Fermi energy level regulation. Using Au@ZnO nanostructures as models, the materials were prepared by hydrothermal synthesis and chemical deposition, and the gas sensitivity properties under heating and light conditions were systematically studied. The results showed that the sensor showed significant dual selectivity: the response to n-butanol was excellent under thermal excitation, and the response value reached 380 at 100 ppm concentration. The response to formaldehyde was the highest under light excitation (480 nm light), and the response value was 115 at 100 ppm. The constructed selective switching model clarifies the transition mechanism from "sensitive to n-butanol" to "sensitive to formaldehyde", which provides new ideas for realizing the dynamic regulation of gas identification ability and designing high-performance sensors for multi-scenario applications.

Keywords

Gas Sensor, Dynamic Control, Dual Selectivity, Au@ZnO

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

金属氧化物半导体(MOS)气体传感器因成本低、响应快、易制备等优势,在环境监测、工业安全、智能家居等领域具有广阔应用前景[1]。然而,其长期难题是对目标气体的选择性识别能力不足。在复杂环境中,多种气体共存,若传感器无法准确区分特定气体,检测信号将失去意义,甚至引发安全隐患。因此,提高选择性(即降低交叉灵敏度)是MOS传感器从实验室走向商业化的关键一步。

气体传感器选择性是指其在多组分气体混合物中优先响应目标气体、忽略干扰气体的能力。首先,表面反应机制具有普适性:MOS传感器的气敏机理通常基于气体分子与材料表面预吸附氧离子物种(O_2^- 、 O^- 、 O^{2-})之间的氧化还原反应[1][2]。该机制对大多数还原性(CO、 H_2 、VOCs)或氧化性气体(NO_2)均适用,导致乙醇、甲醛、丙酮等VOCs产生类似的氧化反应和电导率变化,难以区分[3]。其次,电子能带结构固定:纯相MOS材料的费米能级由本征缺陷和掺杂浓度决定,工作条件下难以动态调节。气体吸附通过电荷转移调节电导,其难易程度与表面电子态密度和费米能级相关。费米能级固定时,不同气体分子的前线轨道能级与费米能级差相近,电荷转移能力和结合能差异不大,响应信号相似。能带刚性是多数纯MOS材料(SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 等)广谱响应但选择性差的主要原因[4]。

为解决选择性难题,研究者提出了材料工程与外部调制两种策略。材料工程从传感材料出发,构建对特定气体的优先吸附或反应位点,包括:形貌与结构调控(纳米线、纳米片、多孔结构增强物理吸附或

扩散差异)[1]。贵金属功能化: 负载 Au、Pt、Pd 等降低反应活化能, 如 Au 修饰 ZnO 纳米棒对 H₂S 高选择性响应, 对 CH₄、CO 响应较弱[4][5]; 构建异质结: p-n 结、n-n 结或肖特基结产生内建电场和能带弯曲, 调节载流子浓度和反应界面; 复合材料与 MOF 封装: 利用 MOF 分子筛分和选择性吸附, 实现预富集与过滤[6][7]。如 Au@ZnO@ZIF-8 提高甲醛选择性吸附并抑制水蒸气和甲苯干扰。外部调制策略通过改变工作条件激活选择性, 最常用的是工作温度调制(不同气体最佳反应温度不同), 但存在能耗高、响应慢、无法实时静态区分多气体的缺点。尽管上述方法取得显著进展, 但多数研究仍聚焦于静态材料设计以“预设”固定选择性模式[2][8], 而忽略了动态、原位、可逆调控材料本征电子结构(如费米能级)的可能性, 后者为同一传感器在不同外部激励下切换选择性响应、实现智能自适应传感提供了新思路。

甲醛(HCHO)与正丁醇(n-C₄H₉OH)是典型且常共存的 VOCs 污染物。前者被 IARC 列为 1 类致癌物, 长期暴露增加鼻咽癌、白血病风险, 主要源于人造板材、涂料等; 后者是常用有机溶剂和化工中间体, 长期或高浓度接触可刺激眼睛、皮肤、呼吸道, 并引起中枢神经系统抑制症状。在制药、印刷等场所, 二者可能同时存在[9]-[13]。两者均为还原性 VOCs, 在传统 MOS 传感器上产生相似电阻信号难以区分; 且健康风险阈值不同, 误判会影响风险评估和防控措施。因此, 开发能准确区分甲醛与正丁醇的气体传感器, 对制药、化工等行业的职业健康安全及室内空气质量精细化管理具有迫切需求。

本论文提出并实现了一种基于 Au@ZnO 纳米结构的动态选择性传感新机制。不再追求单一模式下对某一种气体的绝对选择性, 而是创新性地利用热激发与光激发两种不同外部能量输入方式, 对同一传感材料的费米能级进行规则调控, 实现在不同激励条件下对甲醛和正丁醇的选择性识别切换。原理上, 热激发提供热能驱动表面化学反应, 影响载流子浓度和氧化物活性; 光激发(尤其是紫外光)利用光子能量产生电子-空穴对, 显著改变表面电荷分布和氧化还原电位[14]。当 Au 与 ZnO 形成肖特基结时, 两种激励方式对界面势垒和能带弯曲产生不同影响, 动态调整费米能级相对于气体分子轨道能级的位置。这种“编程式”调节使得同一 Au@ZnO 传感器能够按照不同响应规则, 分别对甲醛和正丁醇产生优势响应。

本文通过对 Au@ZnO 传感器在热激发和光激发两种模式下气敏性能的系统对比, 探究了热和光两种模式下对材料表面电子结构和气体-表面相互作用的差异调节机制。该工作不仅为区分甲醛和正丁醇提供了一种高效的解决办法, 更重要的是它提出了一种利用外部物理场动态调节电子结构, 实现气体选择性智能切换的普适性新范式, 为下一代自适应、多模式气体传感器的发展打下了理论基础。

2. 实验部分

2.1. 化学试剂

化学试剂包括: HAuCl₄·3H₂O、D-葡萄糖、Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O、AgNO₃·2H₂O。

2.2. 材料合成

Au@ZnO 的合成: 将 2 mL 0.01 M HAuCl₄·3H₂O 加入 50 mL 0.5 M 葡萄糖水溶液, 搅拌 30 min 后转移至 100 mL 高压反应釜, 180°C 反应 8 h [15]。冷却后离心(8000 rpm)收集深棕色产物, 水和乙醇各洗三次, 得 Au@C 前驱体纳米球[3]。60°C 真空干燥 6 h。取 0.3 g 干燥后的 Au@C 与 2.5 g Zn(CH₃CO₂)₂·2H₂O 加入 60 mL 无水乙醇, 超声 1 h、搅拌 12 h。离心收集, 水/乙醇洗涤, 60°C 真空干燥 6 h, 最后在空气中 450°C 煅烧 2 h, 得浅灰色 Au@ZnO 复合粉末[16]。

Ag@ZnO 的合成: 将 2 mL 0.01 M AgNO₃·2H₂O 与 50 mL 0.5 M 葡萄糖水溶液混合[17], 搅拌 30 min 后于 180°C 水热反应 8 h。离心(8000 rpm)收集棕黑色产物, 水/乙醇洗涤得 Ag@C 前驱体。后续干燥、与锌源混合、超声-搅拌、离心洗涤、真空干燥及 450°C 煅烧等步骤与 Au@ZnO 完全一致。

ZnO 的合成: 将 50 mL 0.5 M 葡萄糖水溶液于 180°C 水热反应 8 h, 离心收集固体, 水/乙醇洗涤得碳

质前驱体。后续真空干燥、与锌源在乙醇中超声-搅拌混合、离心洗涤、干燥及 450°C 煅烧 2 h 等步骤与 Au@ZnO 相同。

3. 结果与讨论

3.1. 结构和形态表征

图 1(a)展示了纯 ZnO、Ag@ZnO 及 Au@ZnO 纳米复合材料的 X 射线衍射图谱。分析结果表明, 所有样品均在 31.77°、34.42°、36.25°、47.54°、56.60°、62.86° 及 67.96° 处呈现出明显的衍射峰, 这些峰位与六方纤锌矿结构 ZnO 的标准卡片(JCPDS No. 36-1451)高度吻合[16], 可分别指标化为(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(112)晶面。这一现象证实, Au 和 Ag 纳米颗粒的引入并未改变 ZnO 基体的主体晶格结构, 所制备的复合材料依然保持了良好的结晶度。此外, 在 Au@ZnO 样品的衍射图谱中, 除 ZnO 的特征峰外, 还观测到对应于面心立方结构 Au 的标准衍射峰(JCPDS No. 04-0784) [15]; 类似地, Ag@ZnO 样品中也出现了面心立方结构 Ag 的特征衍射峰(JCPDS No. 04-0783) [17]。尽管贵金属的负载量相对较低, 导致其衍射峰强度较弱, 但上述特征峰的出现已充分证实 Au 和 Ag 纳米颗粒成功负载于 ZnO 纳米棒表面。

图 1(b)为相应样品的紫外-可见漫反射吸收光谱。由于 ZnO 本征的带隙吸收, 三个样品均在 200~400 nm 紫外光区域展现出强烈的吸收带, 表明其对紫外光具有良好的响应特性[16]。值得注意的是, 相较于纯 ZnO, Ag@ZnO 样品在 440 nm 以后的可见光区域呈现出宽泛的吸收带, 而 Au@ZnO 样品则在 558 nm 处出现一个明显的特征吸收峰。这些可见光区的吸收可归因于贵金属纳米颗粒独特的局域表面等离子共振效应。该光学特征不仅为 Ag 和 Au 纳米颗粒的成功负载提供了直观的光谱证据, 也揭示了其在特定波长下捕获可见光的能力。正是由于这种等离子共振增强的光吸收特性, 赋予了 Au@ZnO 和 Ag@ZnO 复合材料在热驱动及光辅助气敏测试模式下优异的传感性能和灵活的选择性调控能力。

X 射线光电子能谱(XPS)分析, 图 1(c)~(g)呈现了被用于探究所制备材料的表面化学组成及各元素的化学状态。在图 1(c)所示的 XPS 全谱扫描结果中, 三个样品均可清晰地观测到 Zn、O、C 三种元素的特征峰, 其中 C 元素的存在通常归因于 XPS 仪器真空系统内部泵油引入的微量碳污染。值得注意的是, 在 Au@ZnO 样品中未检测到明显的 Au 4f 信号, 同时在 Ag@ZnO 样品中 Ag 3d 的特征峰也较弱, 这一现象主要归因于贵金属 Au 和 Ag 在 ZnO 表面的负载量相对较低, 低于 XPS 技术的检测灵敏度极限。图 1(d)展示了三个样品的 Zn 2p 高分辨 XPS 能谱。对于纯 ZnO、Ag@ZnO 及 Au@ZnO, 均在结合能约为 1021.87 eV 和 1044.82 eV 处出现两个对称的特征峰, 分别对应于 Zn²⁺的 Zn 2p_{3/2} 与 Zn 2p_{1/2} 自旋轨道分裂峰。通过对比发现, 经 Au 或 Ag 修饰后, Zn 2p 特征峰的峰位相较于纯 ZnO 未发生明显偏移, 这一结果表明贵金属的负载并未改变 ZnO 基体中 Zn 元素的化学价态, 也未扰动其周围的晶体配位环境, 即 ZnO 的六方纤锌矿晶体结构在复合过程中得以保持, 这为材料气敏性能的稳定发挥提供了结构基础。

图 1(e)为三个样品 O 1s 的高分辨 XPS 能谱及其分峰拟合结果。所有样品的 O 1s 谱均可拟合为两个不同的组分峰。对于纯 ZnO, 这两个组分峰分别位于结合能 530.44 eV 和 531.98 eV, 其相对含量分别为 62.07% 和 37.93%, 可分别归属于晶格氧和表面羟基氧。金属氧化物半导体表面的氧物种种类及其比例是决定其气敏性能的关键因素。对于 Ag@ZnO 样品, O 1s 的两个拟合峰位于 530.37 eV 和 532.33 eV, 其中表面羟基氧的占比降低至 24.86%, 相较于纯 ZnO 显著减少, 这表明 Ag 的负载导致 ZnO 表面活性吸附氧物种的含量下降, 这种变化可能会对气敏反应过程的效率产生不利影响。对于 Au@ZnO 样品, O 1s 的

拟合峰位于 530.34 eV 和 531.93 eV, 表面羟基氧占比为 32.41%, 相较于纯 ZnO 仅有微弱减少。

图 1(f)为 Au@ZnO 样品中 Au 4f 的高分辨 XPS 能谱。在结合能 84.08 eV 和 88.48 eV 处可清晰分辨出两个特征峰, 分别对应于金属态 Au 的 Au 4f_{7/2} 与 Au 4f_{5/2} 自旋轨道分裂峰, 该结果证实负载于 ZnO 表面的 Au 元素以单质金属态形式存在。图 1(g)展示了 Ag@ZnO 样品中 Ag 3d 的高分辨 XPS 能谱, 在结合能 367.78 eV 和 373.63 eV 处观测到两个特征峰, 分别对应于金属态 Ag 的 Ag 3d_{5/2} 与 Ag 3d_{3/2} 自旋轨道分裂峰, 表明 Ag 同样以单质态成功负载于 ZnO 表面。尽管 Ag 以单质形式存在, 但结合 O 1s 的分析结果, Ag 的负载对 ZnO 表面羟基氧物种的调控效果相对有限; 此外, 根据紫外-可见吸收光谱的分析, Ag 的局域表面等离子共振效应在可见光区的吸收强度及其对气敏性能的增强作用弱于 Au, 这可能是导致 Ag@ZnO 复合材料整体气敏性能低于 Au@ZnO 的主要原因。

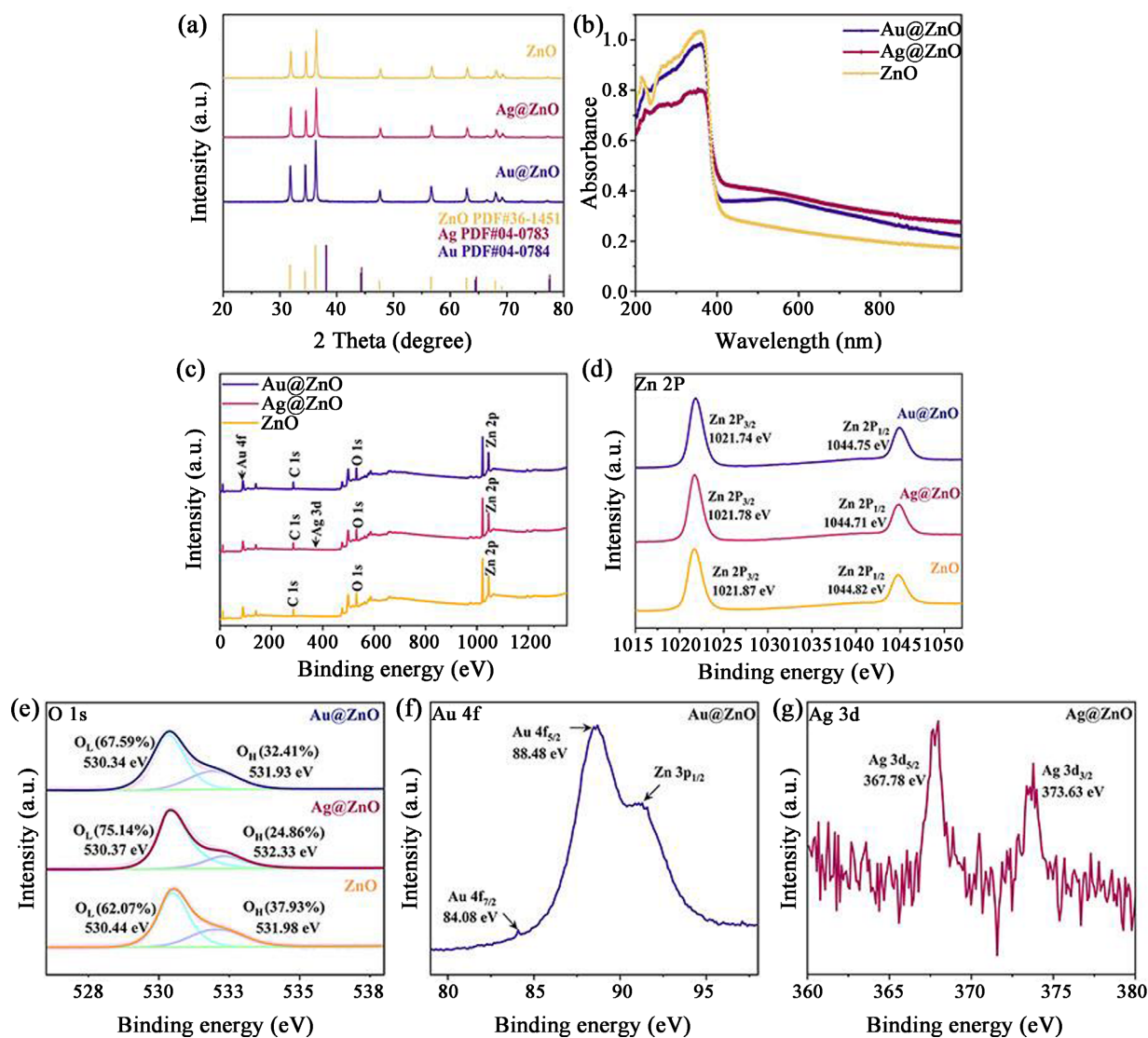


Figure 1. (a) XRD spectra of Au@ZnO, Ag@ZnO, and ZnO; (b) UV-Vis spectroscopy testing of Au@ZnO, Ag@ZnO, and ZnO; (c) XPS maps of Au@ZnO, Ag@ZnO, and ZnO; (d) Zn 2p spectrum; (e) O 1s spectroscopy; (f) Au 4f spectroscopy; (g) Ag 3d spectroscopy

图 1. (a) Au@ZnO、Ag@ZnO、ZnO 的 XRD 图谱; (b) Au@ZnO、Ag@ZnO、ZnO 的紫外-可见光谱测试; (c) Au@ZnO、Ag@ZnO、ZnO 的 XPS 图谱; (d) Zn 2p 光谱; (e) O 1s 光谱; (f) Au 4f 光谱; (g) Ag 3d 光谱

采用扫描电子显微镜对纯 ZnO、Ag@ZnO 及 Au@ZnO 三种纳米材料的微观形貌进行表征, 结果如图 2 所示。图中分别展示了三种样品在高、中、低三种放大倍数下的 SEM 图像, 其中图 2(a)~(c)对应 Au@ZnO, 图 2(d)~(f)对应 Ag@ZnO, 图 2(g)~(i)对应纯 ZnO。观察可知, 纯 ZnO 呈现出均匀的一维纳米棒状结构, 纳米棒直径分布在 49 至 80 nm 范围内, 展现出良好的结晶性和分散性, 如图 2(g)和图 2(h)所示。此外, 在图 2(i)中还可观察到少量直径约为 90 至 130 nm 的球形氧化锌结构, 该结构的形成可归因于合成过程中碳球模板的存在: 锌物种优先在碳球表面沉积包覆, 经后续退火处理去除模板后, 形成了 ZnO 空心球壳。然而, 相较于主体纳米棒, 该球形结构的含量相对较少。经 Au 纳米颗粒负载后, ZnO 基体仍维持其一维纳米棒形貌(如图 2(a)和图 2(c)所示), 但纳米棒直径略有增加, 分布在 63 至 87 nm 范围内; 同时, 在图 2(b)中可清晰观察到尺寸约为 0.26 至 0.39 μm 的 Au@ZnO 核壳纳米球附着于 ZnO 纳米棒表面。对于 Ag@ZnO 样品, 其纳米棒直径增加更为显著, 分布在 98 至 160 nm 之间, 如图 2(d)和图 2(f)所示, 且在图 2(e)中同样观测到直径约为 70 nm 的 Ag@ZnO 球形结构。低倍 SEM 图像(图 2(c)、图 2(f)、图 2(i))进一步证实, 三种样品在大范围内均呈现出均匀的形貌分布, 未观察到明显的颗粒团聚现象。这种一维纳米结构有利于为气体分子的吸附与扩散提供丰富的活性位点和高效的传输通道, 从而对优化材料的气敏性能产生积极影响。

通过氮气吸附-脱附测试对样品的孔道结构和比表面积进行分析, 结果如图 3 所示。图 3(a)为三个样品的氮气吸附-脱附等温线, 三者均呈现典型的 IV 型等温线特征, 并伴有明显的滞后环, 说明材料内部存在介孔结构, 与一维纳米棒无序堆积形成的堆积孔道特征一致。孔径分布曲线(图 3(b)), 表明三种样品的孔径主要集中在 20~60 nm 之间, Au@ZnO 的孔容最大, 为气体分子的扩散和吸附提供了更多的通道。从图 3(c)中可以得知, Au@ZnO 的比表面积为 16.80 m^2/g , 比纯 ZnO 高 0.10 m^2/g , 比 Ag@ZnO 高 3.20 m^2/g 。较大的比表面积一般会带来更多的气体吸附活性位点, 从而有利于提高材料的气敏响应性能。

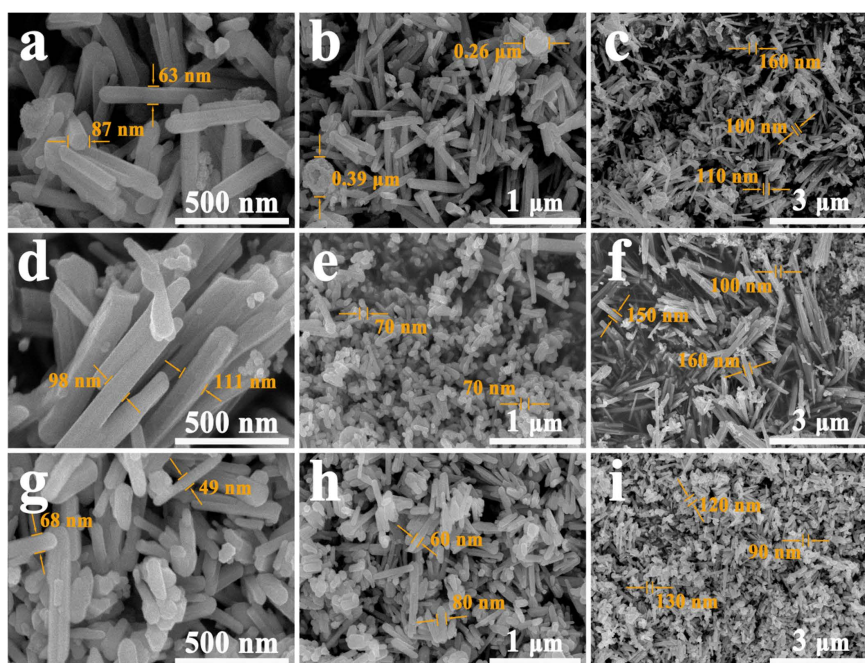


Figure 2. (a)~(c) Au@ZnO scanning electron microscopy image; (d)~(f) Ag@ZnO scanning electron microscopy images; (g)~(i) Scanning electron microscopy image of ZnO

图 2. (a)~(c) Au@ZnO 的扫描电镜图像; (d)~(f) Ag@ZnO 的扫描电镜图像; (g)~(i) ZnO 的扫描电镜图像

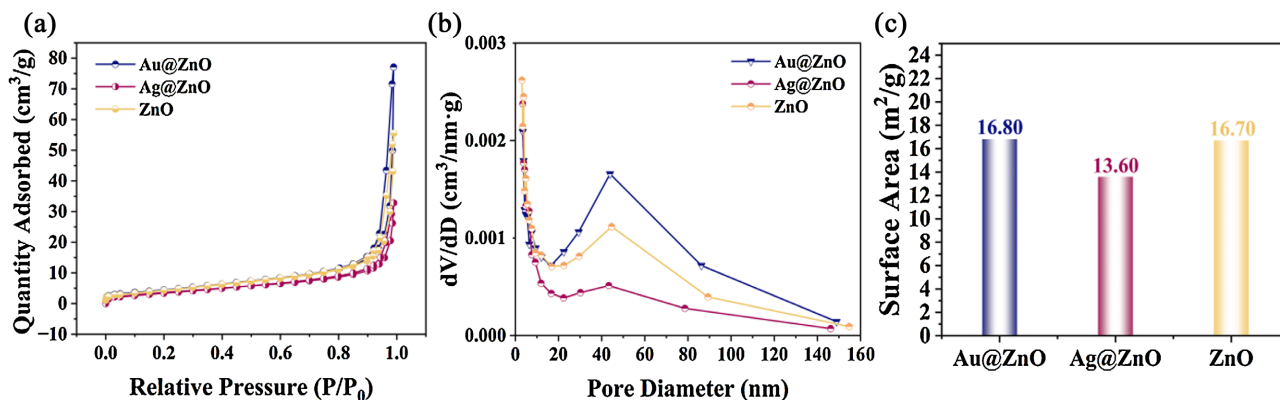


Figure 3. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms of Au@ZnO, Ag@ZnO, and ZnO; (b) Pore size distribution of Au@ZnO, Ag@ZnO, and ZnO; (c) Au@ZnO, Ag@ZnO, specific surface area of ZnO

图 3. (a) Au@ZnO、Ag@ZnO、ZnO 的 N₂ 吸附 - 脱附等温线; (b) Au@ZnO、Ag@ZnO、ZnO 的孔径分布; (c) Au@ZnO、Ag@ZnO、ZnO 的比表面积

3.2. 气敏特性分析

选择性是气体传感器的重要性能参数, 本文对热激发(变温)和光激发(变波长)两种工作模式下, Au@ZnO、Ag@ZnO 传感器对于甲醛、甲醇、乙醇、丙酮、正丁醇、氨气六种典型还原性气体的响应进行了系统评价, 响应值定义为传感器在空气中基线电阻和目标气体中稳态电阻之比(R_a/R_g)。热激发模式下, 如图 4(a)和图 4(c)所示, Au@ZnO 在 220°C~330°C 工作温度范围内对正丁醇有明显的优先响应特性, 在 250°C 时达到最大响应值(380), 远高于其他测试气体的响应值, 很好地表现出其对正丁醇的选择性, 见图 4(a); Ag@ZnO 在 190°C~300°C 范围内对正丁醇也有较好的响应, 220°C 时达到约 80 的响应峰值, 但是响应幅值和选择性均比 Au@ZnO 低, 见图 4(c)。两种贵金属修饰的 ZnO 传感器在热激发模式下都对正丁醇有特异性识别能力, 响应值随工作温度升高先升高后降低, 这是由于半导体金属氧化物气敏材料固有的最佳工作温度特性。

当切换到光激发模式的时候, 如图 4(b)和图 4(d)所示, 材料的气体选择性行为发生了明显的改变。对 Au@ZnO 传感器来说, 在 365 nm、405 nm、680 nm 波长下, 正丁醇的响应值明显下降, 在 480 nm 红光照射之后, 正丁醇的响应又有所上升。甲醛的响应系数明显增大, 灵敏度达到了 115.2, 把传感器的选择性特征由热激发模式下对正丁醇的特异性识别, 转变为对甲醛和正丁醇的双重响应模式, 如图 4(b)插图为低响应区间放大图。对于 Ag@ZnO 传感器, 在不同的波长光照下, 对所有的测试气体的响应幅值都比热激发模式要小得多, 只有在 365 nm 紫外光照射下对正丁醇和甲醛有微弱的响应, 在其它波长下几乎没有任何气敏响应, 如图 4(d)插图为低响应区间放大图, 这说明 Ag@ZnO 的光激发气敏活性远低于 Au@ZnO。上述结果充分证明, 通过工作模式(热激发和光激发)的切换, 可以有效地调节贵金属修饰 ZnO 基传感器的气体选择性行为, 其中 Au@ZnO 在热激发下对正丁醇有较好的选择性识别能力, 在光激发下其选择性特征发生明显变化, 对甲醛的响应贡献增大, 为设计选择性可调的高性能气体传感器提供新思路。

图 5(a)、图 5(b)分别给出了 Au@ZnO、Ag@ZnO 和纯 ZnO 三种传感器在热激发和光激发模式下基线电阻变化的规律。由图 5(a)可知, 工作温度升高时三种传感器电阻值逐渐减小, 具有典型的半导体负温度系数。值得注意的是, 在各自的最佳工作温度附近, Au@ZnO 和 Ag@ZnO 的电阻值都高于纯 ZnO 传感器, 这可以归因于贵金属纳米颗粒的修饰效应, 即 Au 或者 Ag 纳米颗粒与 ZnO 接触界面形成肖特基势垒, 电子从 ZnO 转移到贵金属或者被束缚在金属纳米颗粒周围, 使 ZnO 表面电子耗尽层变宽, 复合材料整体电阻增大。在光激发模式下(图 5(b)), 只有在用 365 nm 和 405 nm 紫外可见光照射的时候, 传感器的电阻值才出现明显的下降; 而在 480 nm 和 650 nm 可见光照射下, 由于测试系统的量程上限为 500 M Ω ,

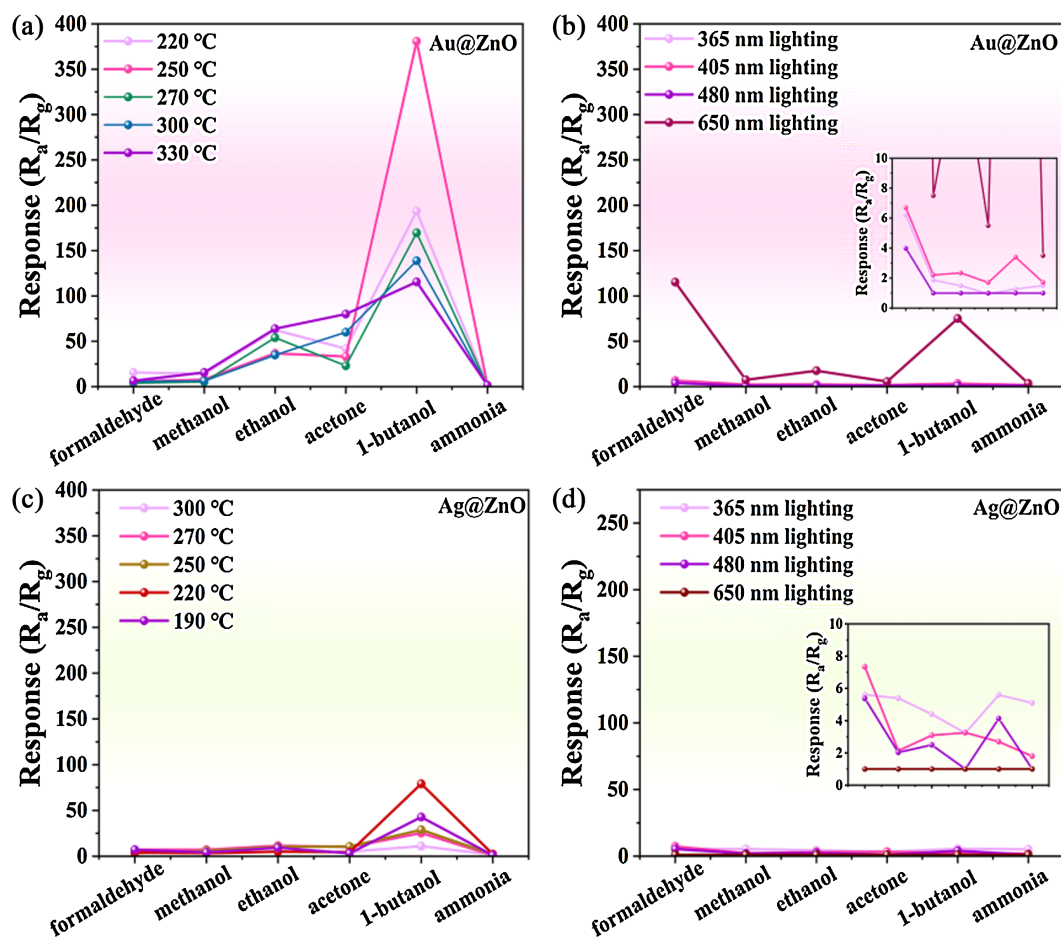


Figure 4. Au@ZnO, the gas sensing properties of Ag@ZnO samples: (a) Au@ZnO selectivity profiles of six reducing gases at different operating temperatures; (b) Au@ZnO selectivity profiles for six reducing gases under different wavelengths of light; (c) Ag@ZnO selectivity profiles for the six reducing gases at different operating temperatures; (d) Ag@ZnO selectivity profiles for six reducing gases under different wavelengths of light

图 4. Au@ZnO, Ag@ZnO 样品的气体传感性能: (a) Au@ZnO 对六种还原性气体在不同工作温度下的选择性曲线图; (b) Au@ZnO 在不同波长光照下对六种还原性气体的选择性曲线图; (c) Ag@ZnO 对六种还原性气体在不同工作温度下的选择性曲线图; (d) Ag@ZnO 在不同波长光照下对六种还原性气体的选择性曲线图

传感器的实际电阻值超过了量程, 不能准确地得到。该现象表明对于能量较低(480 nm、650 nm)的可见光, 其光子能量(约 2.58 eV 和 1.91 eV)接近或略高于 ZnO 的带隙(~3.2 eV), 但不足以有效激发肖特基势垒的载流子。此外, 贵金属纳米颗粒可能产生等离子共振效应, 但若热电子注入效率低, 则仍无法有效降低势垒高度。最终导致传感器保持高阻态, 甚至超出量程。

响应速度、恢复速度是评价传感器实用性能的重要动力学指标, 本文主要对 Au@ZnO 传感器在最优工作条件下的响应-恢复特性进行了测试, 结果如图 5(c)和图 5(d)所示。在热激发模式的最优工作温度 250°C 下, 如图 5(c)所示, Au@ZnO 传感器对正丁醇的响应-恢复行为非常迅速, 响应时间(即电阻从基线下降到平衡态变化量 90%所需的时间)为 1 s, 恢复时间(即电阻从平衡态回升到基线变化量 90%所需的时间)为 34 s, 具有超快响应速度和良好的恢复性。但是 480 nm 可见光激发模式下, 如图 5(d)所示, Au@ZnO 对甲醛的响应-恢复速度明显变慢, 响应时间延长到 679 s, 恢复时间延长到 284 s。动力学行为的不同可以归因于两种激发模式下气敏反应机制的不同, 热激发模式下热载流子主导的表面反应速率较快, 光激发模式下光生载流子的产生-复合动力学过程与表面气敏反应的速率不匹配, 造成整体气敏

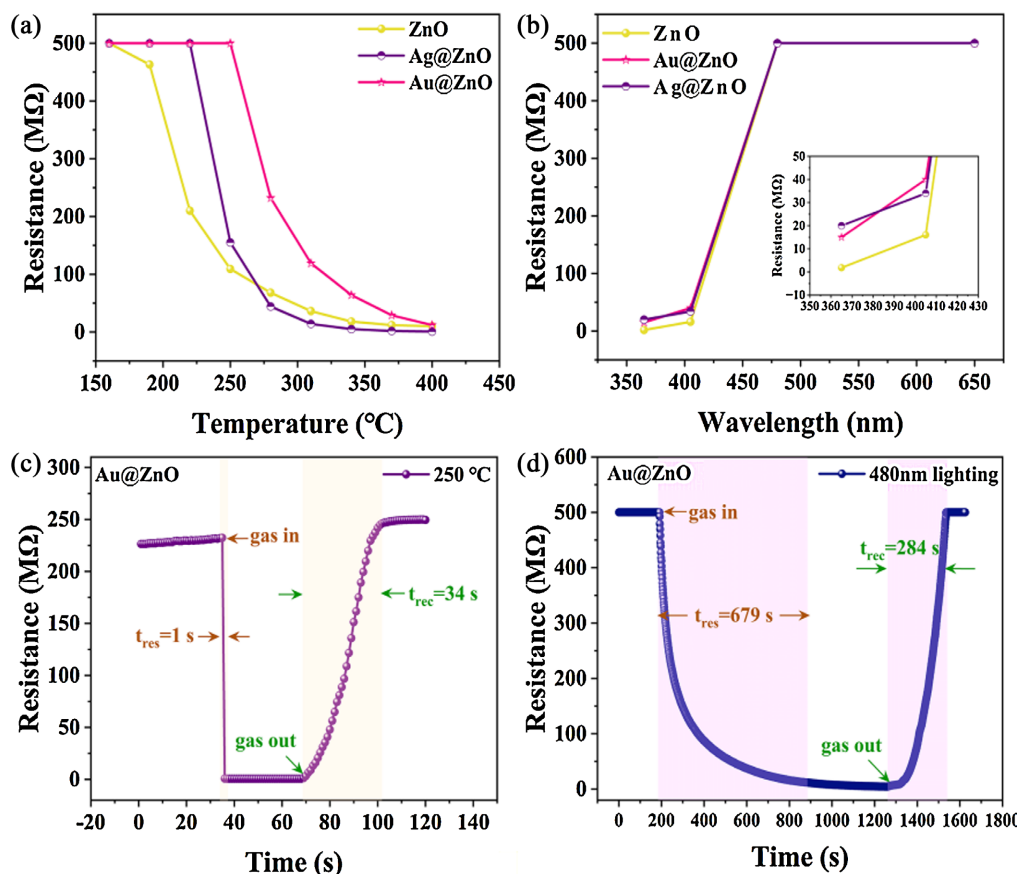


Figure 5. Characterization of Au@ZnO gas sensitivity properties of samples: (a) Au@ZnO basic resistance at different temperatures; (b) Au@ZnO basic resistance at different wavelengths of light; (c) Single dynamic response/recovery curve for 100 ppm n-butanol at 250°C; (d) Single dynamic response/recovery curve of 100 ppm formaldehyde under 480 nm light

图 5. Au@ZnO 样品气体敏感性能表征: (a) Au@ZnO 在不同温度下的基本电阻; (b) Au@ZnO 在不同波长光下的基本电阻; (c) 250°C 下 100 ppm 正丁醇的单次动态响应/恢复曲线; (d) 480 nm 光照下 100 ppm 甲醛的单次动态响应/恢复曲线

反应速度降低。

对比两种激发模式, 热能为电子提供足够能量跃迁过势垒, 产生大量热载流子。这些载流子参与表面氧吸附/脱附及目标气体氧化还原反应的速率很快, 因此响应-恢复迅速。而光生载流子(电子-空穴对)的产生、分离、迁移至表面, 并与吸附氧/目标气体反应, 是一个多步骤过程。如果光生载流子的寿命较短(容易复合)或产生速率较低, 而表面气敏反应需要较长时间等待足够敏载流子积累, 就会导致整体动力学受限于载流子供给, 而非表面反应本身, 造成光生载流子的产生-复合动力学过程与表面气敏反应的速率不匹配, 整体气敏反应速度降低。

金属氧化物半导体气体传感器的重复性以及长期稳定性, 是决定它是否可以被实际使用的主要因素。对 Au@ZnO 传感器两种工作模式下循环稳定性进行评价, 结果如图 6(a)和图 6(b)所示。图 6(a)为 250°C 热激发模式下传感器对 100 ppm 正丁醇的三次连续响应-恢复循环曲线, 图 6(b)为 480 nm 可见光激发下传感器对 10 ppm 甲醛的三次循环测试结果。从实验数据可以看出, 在两种工作模式下传感器的基线电阻都保持一致, 响应幅度没有明显衰减, 各次循环的响应曲线几乎完全重合, 说明 Au@ZnO 传感器具有很好的循环重复性以及响应可逆性。

对传感器的长期工作稳定性进行测试, 结果如图 6(c)所示。在 8 天的连续测试周期里, 250°C 热激发模式下 Au@ZnO 对正丁醇的响应值在初始响应值的 75%~100%之间波动, 即 8 天内响应值最大衰减幅度

约为 25%；而 480 nm 光激发模式下，Au@ZnO 对甲醛的响应值未出现明显下降趋势，表现出了更优的稳定性。两种模式下稳定性差异的潜在原因可能是在热激发模式下，长期高温工作可能导致 ZnO 表面发生缓慢的结构重构或晶格缺陷累积，同时贵金属纳米颗粒(Au)在高温下可能发生团聚或迁移，使得 ZnO 和 Au 界面处的肖特基势垒高度发生漂移，从而降低有效活性位点密度，最终表现为响应值的逐渐衰减。相比之下，光激发模式主要在室温或近室温条件下工作，避免了高温引起的材料退化效应，因此传感器响应值保持稳定，未出现明显衰减。总体而言，尽管热激发模式存在一定程度的性能衰减，但两种激发模式下 Au@ZnO 传感器均表现出可接受的长期工作稳定性，为其实际应用奠定了基础。

传感器的浓度响应特性是衡量其定量检测能力的重要指标。图 6(d)和图 6(e)分别给出了 Au@ZnO 传感器在 250°C 热激发模式下对正丁醇(5~1000 ppm)和在 480 nm 光激发模式下对甲醛(5~1000 ppm)的动态响应-恢复曲线。结果表明，在两种工作模式下，传感器的响应值都会随着目标气体浓度的增大而单调递增，具有典型的半导体气敏传感器的浓度依赖特性。值得注意的是，当气体浓度升至 1000 ppm 时，响应值趋于饱和，不再随浓度增加而继续上升，说明传感器对正丁醇和甲醛的有效检测上限大约是 800 ppm。该结果充分说明 Au@ZnO 传感器在两种工作模式下均具有较宽的检测范围和良好的浓度梯度识别能力。

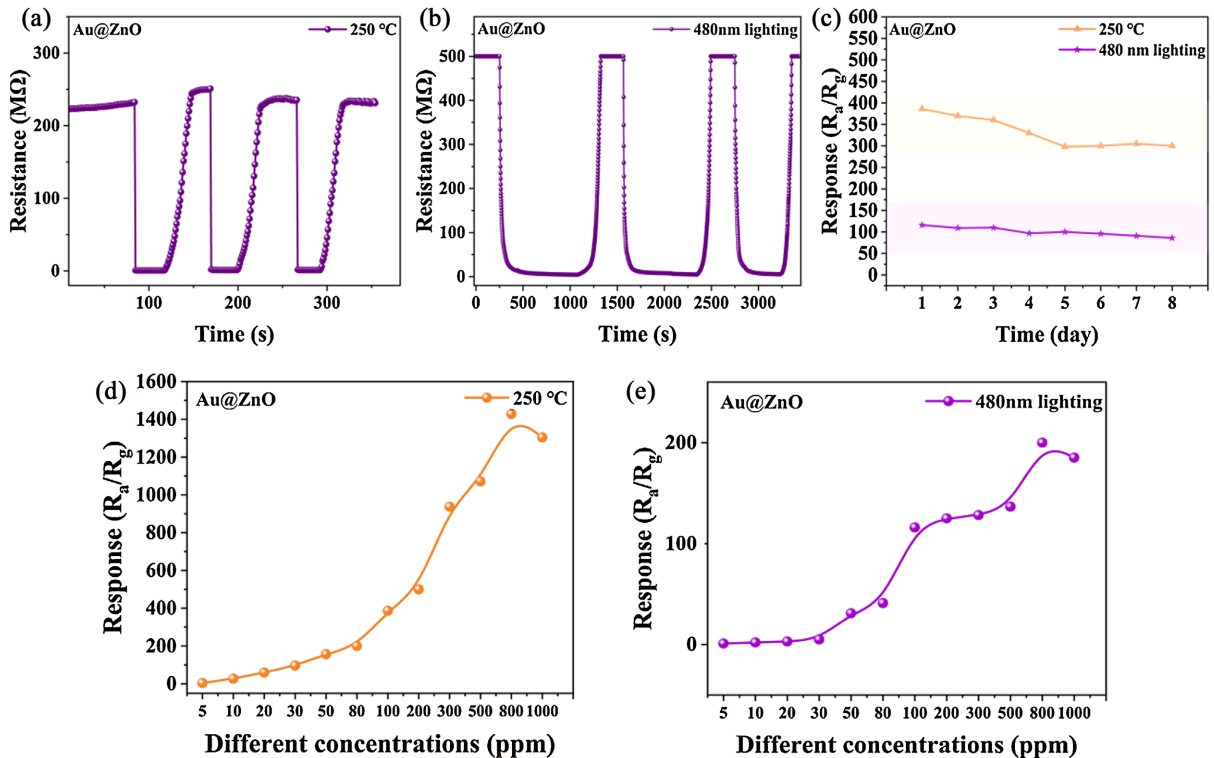


Figure 6. (a) Au@ZnO sensor cyclic exposure to 100 ppm n-butanol at 250°C; (b) Cyclic exposure to 100 ppm formaldehyde at 480 nm light; (c) Long-term stability test for 100 ppm n-butanol at 250°C for 8 days and long-term stability test for 100 ppm formaldehyde over 8 days at 480 nm light; (d) Response at 250°C in relation to n-butanol concentration; (e) Response at 480 nm in relation to formaldehyde concentration

图 6. (a) Au@ZnO 传感器在 250°C 时循环暴露于 100 ppm 正丁醇；(b) 在 480 nm 光照下循环暴露于 100 ppm 甲醛；(c) 250°C 下 8 天内对 100 ppm 正丁醇的长期稳定性测试和 480 nm 光照 8 天内对 100 ppm 甲醛的长期稳定性测试；(d) 在 250°C 下的响应与正丁醇浓度的关系；(e) 在 480 nm 光照下的响应与甲醛浓度的关系

3.3. 气体传感机理

在工作模式切换过程中，贵金属修饰的金属氧化物半导体气体传感器表现出选择性调控现象，其深

层物理机制应从材料电子结构的动态演化角度解释。基于实验结果, 本文提出费米能级调控的选择性切换模型, 以阐明热激发和光激发下 Au@ZnO 对正丁醇和甲醛不同识别能力的原理。

n 型 ZnO 基传感器在空气中因氧分子夺取电子形成化学吸附氧物种(O_2^- 、 O^- 、 O^{2-}), 表面耗尽层变宽, 呈高阻态; 遇还原性气体时, 气体与吸附氧反应将电子释放回导带, 耗尽层变窄, 电阻降低。热激发与光激发下核心反应路径均成立, 但载流子激发源不同, 表面电子态亦不同[18]。

热激发模式下, Au@ZnO 对正丁醇选择性优异(250°C 时响应峰值 380)。Au 与 ZnO 形成肖特基接触 (Au 功函数~5.1 eV > ZnO 电子亲和能~4.3 eV), 电子从 ZnO 向 Au 迁移, ZnO 表面耗尽层变宽。热激发时, 晶格热振动使半导体接近本征激发, 大量电子激发至导带, ZnO 费米能级向导带底靠近(处于高能量位置), 表面电子化学势高, 吸附氧更易捕获电子形成强氧化性 O^- 等物种, 有效破坏正丁醇的 C-H/C-C 键实现深度氧化。同时, Au 的电子敏化与化学敏化(溢出效应)协同提高催化活性, 增强响应信号[18]。

切换至光激发(480 nm 可见光)时, Au@ZnO 选择性显著改变: 对甲醛响应大幅提高, 对正丁醇响应减弱。紫外-可见吸收光谱显示 Au@ZnO 在 558 nm 处存在 LSPR 特征吸收峰。480 nm 光照下, Au 纳米颗粒被激发产生 LSPR 效应, 强局域电场促进热电子从 Au 注入 ZnO 导带。由于肖特基势垒调制热电子注入与回流, 结合电阻测试(光照下 Au@ZnO 电阻大于纯 ZnO), 电子被有效束缚在 Au/ZnO 界面, ZnO 主体材料费米能级下移(接近带隙中心)。较低费米能级使表面吸附氧更易形成氧化能力较弱的 O_2^- , 虽难活化正丁醇等长链弱还原性分子, 但对甲醛这类强还原性小分子仍有良好反应活性(醛基氢原子活性高, 可在较低氧化电位下被氧化)。此外, LSPR 局域电磁场增强优先促进甲醛在 Au 附近活性位点吸附活化。动力学上, 光激发形成低温光催化氧化环境, 更利于小分子还原性气体氧化, 但响应时间较长(679s), 与光生载流子产生-复合动力学及中间产物脱附速率有关。

综上, Au@ZnO 在热/光激发下选择性切换的本质, 是两种激发模式对费米能级的差异化调控: 热激发使费米能级上升, 增强表面氧化能力, 适合弱还原性气体(正丁醇)深度氧化; 光激发通过 LSPR 诱导热电子注入与束缚使费米能级下移, 降低氧化能力, 适合强还原性气体(甲醛)选择性识别。该机制的发现深化了贵金属修饰半导体气敏机理的认识, 为设计工作模式可切换、选择性可调控的智能气体传感器提供了理论基础。

3.4. 结论

为了进一步探究金属氧化物半导体气体传感器选择性的影响因素, 本文提出了一种新型 Au@ZnO 气体传感器, 并验证了动态调控选择性的可行性。本工作采用热激发和光激发这两种外部能量输入手段, 对 Au@ZnO 复合材料的费米能级实施动态、可逆的调节。纯热模式下传感器对正丁醇有优势响应, 在紫外光激发下传感器对甲醛有优势响应。由于热和光对 Au@ZnO 肖特基界面势垒和表面能带弯曲的差异化调制, 使材料和不同的气体分子之间电荷转移行为发生变化。通过对比不同的工作模式下气敏性能, 并结合表征数据, 深入研究了热激发和光激发对表面电子结构以及气体-表面相互作用的调控机制。

本工作不但可以有效地区分甲醛和正丁醇, 而且开辟了一条利用外部物理场动态调节电子结构, 从而实现气体选择性智能切换的新途径, 为下一代自适应、多模式气体传感器的发展打下了理论和实验基础。

参考文献

- [1] Sun, Y., Liu, S., Meng, F., Liu, J., Jin, Z., Kong, L., *et al.* (2012) Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors*, **12**, 2610-2631. <https://doi.org/10.3390/s120302610>
- [2] Barsan, N. and Weimar, U. (2001) Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics*, **7**, 143-167. <https://doi.org/10.1023/a:1014405811371>
- [3] Li, X., Feng, W., Xiao, Y., Sun, P., Hu, X., Shimanoe, K., *et al.* (2014) Hollow Zinc Oxide Microspheres Functionalized

- by Au Nanoparticles for Gas Sensors. *RSC Advances*, **4**, 28005-28010. <https://doi.org/10.1039/c4ra02541e>
- [4] Ivanishcheva, A.P., Sysoev, V.V., Abdullin, K.A., Nesterenko, A.V., Khubezhov, S.A. and Petrov, V.V. (2023) The Application of Combined Visible and Ultraviolet Irradiation to Improve the Functional Characteristics of Gas Sensors Based on ZnO/SnO₂ and ZnO/Au Nanorods. *Chemosensors*, **11**, Article No. 200. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11030200>
- [5] Li, Z., Li, H., Wu, Z., Wang, M., Luo, J., Torun, H., *et al.* (2019) Advances in Designs and Mechanisms of Semiconducting Metal Oxide Nanostructures for High-Precision Gas Sensors Operated at Room Temperature. *Materials Horizons*, **6**, 470-506. <https://doi.org/10.1039/c8mh01365a>
- [6] Huang, B., Li, Y. and Zeng, W. (2021) Application of Metal-Organic Framework-Based Composites for Gas Sensing and Effects of Synthesis Strategies on Gas-Sensitive Performance. *Chemosensors*, **9**, Article No. 226. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080226>
- [7] Wang, Z., Zhu, L., Wang, J., Zhuang, R., Mu, P., Wang, J., *et al.* (2022) Advances in Functional Guest Materials for Resistive Gas Sensors. *RSC Advances*, **12**, 24614-24632. <https://doi.org/10.1039/d2ra04063h>
- [8] Constantinou, I. and Viespe, C. (2020) ZnO Metal Oxide Semiconductor in Surface Acoustic Wave Sensors: A Review. *Sensors*, **20**, Article No. 5118. <https://doi.org/10.3390/s20185118>
- [9] Cao, J., Zhang, N., Wang, S. and Zhang, H. (2020) Electronic Structure-Dependent Formaldehyde Gas Sensing Performance of the In₂O₃/Co₃O₄ Core/Shell Hierarchical Heterostructure Sensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, **577**, 19-28. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.028>
- [10] Wang, L., Song, J. and Yu, C. (2024) Recent Advances in Formaldehyde Sensors: A Review. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **21**, 1495-1507. <https://doi.org/10.1007/s13738-024-03026-6>
- [11] Kumar, S.S., H., R., Hatrup, N., Wang, G.J., Presto, A.A. and Reesha-Jayan, B. (2025) Polymer Encapsulation via Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) to Enhance Stability of Ti₃C₂T_x Mxene-Based Formaldehyde Sensors. *Science Advances*, **11**, eadu6682. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adu6682>
- [12] Parayil, R.T. (2024) Sensing of n-Butanol Vapours with Oxygen Vacancy-Enriched Zn₂SnO₄-SnO₂ Hybrid-Composite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **27**, 2817-2827.
- [13] Hu, X., Zhang, K., Li, R., Cao, Y., Tian, D. and Zhu, Z. (2025) Synergistic CdS/Ti₃C₂T_x Mxene Heterojunction for Ultrasensitive and Selective N-Butanol Detection Prepared by Facile Hydrothermal Strategy and Improved by Machine Learning. *Chemical Engineering Journal*, **519**, Article ID: 165401. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.165401>
- [14] Kumar, R., Liu, X., Zhang, J. and Kumar, M. (2020) Room-Temperature Gas Sensors under Photoactivation: From Metal Oxides to 2D Materials. *Nano-Micro Letters*, **12**, 296-332. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00503-4>
- [15] Rai, P., Yoon, J., Jeong, H., Hwang, S., Kwak, C. and Lee, J. (2014) Design of Highly Sensitive and Selective Au@NiO Yolk-Shell Nanoreactors for Gas Sensor Applications. *Nanoscale*, **6**, 8292-8299. <https://doi.org/10.1039/c4nr01906g>
- [16] Zhang, Z., Jin, C., Peterson, G., Zhang, C., Zhu, K., Wei, Y., *et al.* (2018) Influence of Au Content on Photocatalytic Performance of C@ZnO@Au Hollow Nanospheres. *Materials Science and Engineering: B*, **230**, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.027>
- [17] Liu, X., Sun, X., Duan, X., Zhang, C., Zhao, K. and Xu, X. (2020) Core-Shell Ag@In₂O₃ Hollow Hetero-Nanostructures for Selective Ethanol Detection in Air. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **305**, Article ID: 127450. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127450>
- [18] Cao, J., Zhang, N., Yang, S., Xu, W., Zhang, X., Zhang, H., *et al.* (2022) Study on the Selectivity Difference of Formaldehyde and Ethanol Induced by Variation of Energy Gap in In₂O₃ Hierarchical Materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **648**, Article ID: 129306. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129306>