

卤化物钙钛矿敏感材料及其气敏传感应用

韩 飞¹, 王玲玲², 陈 伟², 胡 银², 章 芬², 邵 伟^{2,3}

(1. 江西省科学院能源研究所, 南昌 330096; 2. 江西省科学院应用化学研究所, 南昌 330096; 3. 南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘 要:近年来, 卤化物钙钛矿材料的光物理性质被充分研究, 因其具有高电子迁移率和双极性电荷传输等特性, 在室温气敏传感领域具有广阔的应用前景。本综述介绍了卤化物钙钛矿材料及其气敏传感应用, 调研了卤化物钙钛矿气敏传感材料的研究现状, 详细探讨了不同体系卤化物钙钛矿气敏传感器在 NO_x 、 NH_3 、 H_2S 、挥发性有机化合物(VOCs)以及其他有毒、有害气体检测方面的性能参数和传感机制, 最后展望了卤化物钙钛矿气敏传感器的发展趋势, 以期为进一步提高器件性能和拓展器件应用提供参考。

关键词: 卤化物钙钛矿; 传感器; 气敏性能; 传感机制

中图分类号: TN379 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0292-13

网络出版时间: 2023-12-01



传感技术同计算机技术与通信技术一起被称为信息技术的三大支柱。从物联网角度看, 传感技术是衡量一个国家信息化程度的重要标志^[1]。传感技术可以采集大量信息, 可以感知周围环境或者特殊物质, 比如气体感知、光线感知、温湿度感知、人体感知等, 然后把模拟信号转化成数字信号交给中央处理器处理, 最终结果以气体浓度参数、光线强度参数、温度湿度数据等显示出来^[2]。其中, 气敏传感器作为一类十分重要的传感器, 在环境监测、安全监控、资源探测、医学诊疗、载人航天、物联网以及可穿戴设备等领域具有广泛应用^[3]。

据世界卫生组织统计, 每年因大气污染患有支气管炎、肺癌、肺炎等呼吸道疾病并最终死亡的人数高达 700 万。气敏传感器能对环境痕量有毒有害气体的成分和含量进行实时监测, 并通过器件性能指标呈现出来。而气敏材料作为气体传感器技术的核心, 其性能的优异与否直接决定传感器的性能。基于此, 科学家们着力开发具有大比表面积、高载流子迁移率、高催化活性、宽测量范围以及

较好长期稳定性的新型敏感材料以构建高性能气敏传感器^[4-6]。

卤化物钙钛矿材料由于具有高室温载流子迁移速率、敏感的表面特性、直接可调的带隙和简单制备等优点成为气敏材料的潜在选择^[7-10]。鉴于卤化物钙钛矿在气敏传感器中的优势, 为了进一步拓展其有毒、有害气体检测应用和明晰其传感机制, 亟需对现有的卤化物钙钛矿气敏材料进行总结。本综述聚焦于卤化物钙钛矿敏感材料, 讨论它们在气敏传感器中的工作机理, 总结卤化物钙钛矿气敏传感器在 NO_x 、 NH_3 、 H_2S 、挥发性有机化合物(VOCs)以及其他有毒、有害气体检测等方面的传感性能及其机制, 并给出了卤化物钙钛矿气敏传感器的未来发展方向。

1 卤化物钙钛矿材料

典型卤化物钙钛矿 ABX_3 的晶体结构 A 位为 CH_3NH_3^+ (MA^+)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ (FA^+)、 Cs^+ 等有机或无机阳离子, B 位为 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 等金属阳离子, X 位

收稿日期: 2023-04-20。 修订日期: 2023-06-14。

基金项目: 江西省自然科学基金(20232BAB202036); 江西省博士后研究人员日常经费资助(2021RC30); 江西省科学院省级科研院基础研究项目(2022YJC1002、2023YJC2020); 江西省科学院省级科技计划项目(2023YSBG21008); 江西省科学院博士后项目。

第一作者: 韩 飞(1989—), 男, 博士, 助理研究员。

通信作者: 王玲玲(1983—), 女, 博士, 副研究员。

Received date: 2023-04-20. Revised date: 2023-06-14.

First author: HAN Fei (1989—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: hanfei2031@163.com

Correspondent author: WANG Lingling (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sunnyskywang@163.com

为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等卤素阴离子。 ABX_3 的立方结构由角共享 $[\text{BX}_6]$ 八面体的骨架组成, 而立方八面体空隙被 A 位阳离子占据。

卤化物钙钛矿气敏传感器以钙钛矿薄膜为敏感层, 目前常用钙钛矿薄膜的制备方法主要有一步法、两步法以及其他方法等^[8, 11-13]。一步法(One-Step Method), 是将所有钙钛矿前驱体材料混合, 然后通过一步旋涂和加热处理制备钙钛矿薄膜。两步法(Two-Step Method)是先沉积一层 PbI_2 薄膜加热烘干溶剂, 然后在其表面旋涂一层卤化甲胺, 进一步退火形成钙钛矿薄膜。此外, 钙钛矿薄膜还有很多其他制备方法。例如, 双源共沉积法、蒸汽辅助溶液法、真空闪蒸辅助溶液法、导电玻璃辅助退火法、种晶法、溶剂萃取法、刮涂法、刷涂法等。

2 卤化物钙钛矿气敏传感器概要及性能指标

1962 年, 日本人青山哲郎等制备了首块气敏传感器^[4]。自此, 气敏传感器受到科研工作者的广泛关注。此后, ZnO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 CuO 、 NiO 、 Co_3O_4 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 In_2O_3 、 ZnFe_2O_4 、 MoS_2 、 WS_2 、 SnS_2 、 CdS 、金属有机骨架化合物(MOFs)、锡酸锌、范德华异质结构、Pt 基、Pd 基、Ag 基、Au 基、石墨烯、碳纳米管、纳米复合材料、导电聚合物复合材料等气敏传感器被大量报道^[14]。近年来, 基于卤化物钙钛矿的太阳能电池取得了飞速发展, 其材料性质也被充分研究^[15-17]。研究显示, 卤化物钙钛矿与部分气体或者 VOCs 接触时具有较强的相互作用, 可以被用于气敏传感器。2014 年, Zhao 等^[18]发现 MAPbI_3 卤化物钙钛矿可作为光学气敏传感器的敏感材料并用于 NH_3 检测。2016 年, Kim 等^[19]基于 MAPbI_3 薄膜制备了光学气敏传感器, 实现了其对吡啶的亚秒级检测。2018 年, Fu 等^[20]发现高压下 MAPbI_3 对 NO_2 具有更好的响应度, 同时通过第一性原理计算和红外测试提出了气敏机理模型。由于钙钛矿气敏多为室温下工作, 对于实际应用来说具有明显优势, 因此卤化物钙钛矿气敏传感器被大量研究。另外, 归因于钙钛矿的双极性, 钙钛矿气敏传感器可以同时检测氧化性气体(如 NO_2 等)和还原性气体(如 NH_3 等)。目前, 可用于气敏传感器的卤化物钙钛矿体系有 MAPbI_3 、 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 、 $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ 、 MAPbBr_3 、 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 、 MASnI_3 、 FAPbI_3 、 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$ 、 FAPbBr_3 、

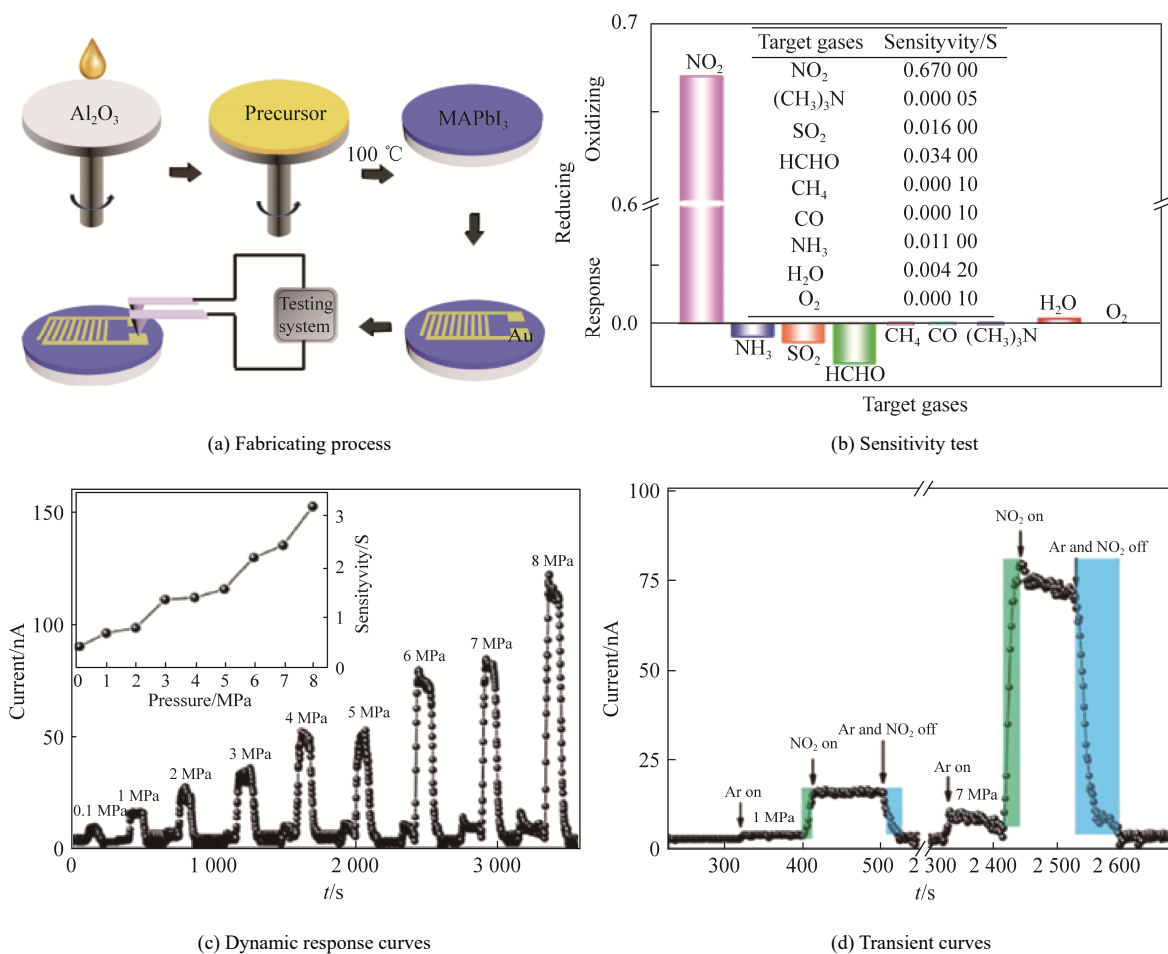
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{PbBr}_3$ (DMAPbBr₃)、 CsPbBr_3 、 CsPbBr_2I 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PbI}_4$ 、 $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_2\text{SnI}_4$ 、 $(\text{PEA})_2\text{SnI}_4$ 、 $\text{Cs}_2\text{PbI}_2(\text{SCN})_2$ 、 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 、 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3$ 、 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2$ 、 $(\text{PEA})_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 、 Cs_2Ptl_6 、 Cs_2Tel_6 、 Cs_2SnI_6 、 CsCu_2I_3 和 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2$ 等。上述卤化物钙钛矿气敏传感器可用于检测 NO_x (NO_2 和 NO)、 NH_3 、 H_2S 、 CO 、 H_2 、 O_2 、 O_3 、和甲胺(CH_3NH_2)等气体以及乙醇、丙酮、乙二醇、乙醇胺、三乙胺、吡啶、苯、甲苯、对二甲苯和庚醛等^[21]。

卤化物钙钛矿气敏传感器的性能指标与其它气敏传感器类似^[22], 主要包括: 1) 灵敏度: 气敏传感器初始电阻值与其在被测试气体中电阻值的比值。主要用来评价气敏传感器对被测气体的敏感能力。2) 响应/恢复时间: 反映气敏传感器对被测气体的反应/恢复速度的参数, 即气体传感器发生吸附/脱附时, 其电阻值达到该浓度下稳定阻值/初始电阻的 90%所需的时间。主要用来评价气敏传感器的检测速度。3) 选择性: 气敏传感器在同种浓度、不同气体中的灵敏度的比值。主要用来评价气敏传感器对不同气体的检测能力或者对被检测气体的抗干扰能力。4) 稳定性: 在一定时间段内, 气敏传感器对被检测气体灵敏度的变化幅度。5) 检出限: 气敏传感器对待测气体有响应时, 所能检测到的气体最低浓度。6) 工作温度: 气敏传感器的气敏特性和其工作温度有关。

3 卤化物钙钛矿气敏传感器应用

3.1 NO_x 检测

随着工业的发展, NO_2 和 NO 等有毒、有害气体的排放量快速增加, 给环境和人类健康造成极大的威胁。基于此, 具有双极性电荷传输的卤化物钙钛矿气敏传感器能在低工作温度下实现高响应/恢复速度, 能快速、准确检测 NO_2 气体。如图 1 所示, Fu 等^[20]采用 MAPbI_3 薄膜制备了性能优良的室温 NO_2 气敏传感器, 并通过理论建模(径向分布函数)验证了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_3$ 与 NO_2 之间氢键作用作为 NO_2 气敏传感器的优势及其对 NO_2 的良好选择性。研究发现, 在极低的 NO_2 浓度下具有较高的响应。特别需要说明的是, 基于 MAPbI_3 的 NO_2 传感器的高灵敏度是在高压气体条件下实现的, 因此, 其可用于化学品在线监测反应过程和高压条件下痕量气体杂质的原位检测。在此基础上, Zhuang 等^[23]将 SCN^- 引入 MAPbI_3 以提高对应气敏传感器的环境

图1 MAPbI₃ 气敏传感器的组装过程、灵敏度测试、动态响应曲线、及瞬态曲线^[20]Fig. 1 Fabricating process, sensitivity test, dynamic response curve and transient curve of MAPbI₃ gas sensor^[20]

稳定性。研究发现, MAPbI_{3-x}(SCN)_x 基传感器不仅可以在室温下高灵敏(灵敏度高达 5.3×10^{-1} L/mg, 检出限为 200 μ g/L)检测 NO₂, 还能在室温下高灵敏(灵敏度高达 5.6×10^{-3} L/mg, 检出限为 20 mg/L)检测丙酮。这是由于 MAPbI_{3-x}(SCN)_x 是一种双极性电荷转运体, 无论电子受体(如 NO₂)还是电子给体(如丙酮)均可以增加其载流子密度, 使其成为 p 型或 n 型半导体。因此, 目标气体分子的吸电子能力或给电子能力是影响器件灵敏度以及传感器选择性的关键。2019 年, Zhu 等^[24]对比了基于钙钛矿前驱液直接制备或者基于烷基链表面覆盖的 MAPbBr₃ 纳米颗粒制备的 MAPbBr₃ 传感器性能。研究显示, 上述两种传感器在暴露于 NO₂ 气体时均表现出显著且可逆的变化, 这是国际上首例高性能 MAPbBr₃ 室温 NO₂ 传感器。值得注意的是, 基于烷基链表面覆盖的 MAPbBr₃ 纳米颗粒制备的传感器具有较低的检出限(0.1 mg/L)和较高的灵敏度; 但基于钙钛矿前驱液直接制备的传感器的选择性和稳定性明显优于基于烷基链表面覆盖的 MAPbBr₃ 纳米颗粒制备的传感

器。同年, Casanova-Cháfer 等^[25]探讨了 MAPbBr₃ 修饰石墨烯纳米层的气敏特性, 用于室温 NO₂ 等有毒气体检测。2020 年, Hien 等^[26]设计合成了一种电阻为 K Ω 级(纯 MASnI₃ 薄膜电阻为 G Ω 级)的 MASnI₃(亚微米球)/SnO₂(纳米线)杂化纳米材料, 其能在相对空气湿度小于 50% 的条件下稳定保存 30 d。进一步地, 上述杂化纳米材料可用于室温、黑暗条件下的 NO₂ 传感器件, 其最小 NO₂ 浓度检出限为 25 μ g/L, 响应(R_0/R_g)为 10。最终, 提出了 MASnI₃/SnO₂ 杂化纳米材料基气敏传感器的 NO₂ 敏感机制, 并考察了上述传感器的耐用性。上述研究表明, MA 基卤化物钙钛矿材料对 NO₂ 比较敏感, 所组装传感器件的 NO₂ 传感性能优异, 具有可室温检测、检出限低、灵敏度高、响应快等优势。

Cs 基卤化物钙钛矿也可以用于室温 NO₂ 检测。2019 年, Chen 等^[27]开发了基于 CsPbBr₂I 卤化物钙钛矿的室温、可自供电传感器, 其可以检测多种环境和医学相关化合物, 且检出限最低可达 1 mg/L。研究发现, 当将这些室温、可自供电传感器先暴露

在氧化性(如 NO_2 、 O_2 等)或者还原性(如丙酮、丙烷等)气氛再将其置于惰性气氛,对应器件的光电流会先增大后迅速减小。进一步光致发光光谱(PL)和时间分辨光致发光光谱(TRPL)结果表明,当 CsPbBr_2I 暴露于氧化性气氛,其 PL 强度增加且光致发光寿命延长,这是由于 CsPbBr_2I 陷阱态在传感机制中起重要作用。2021 年, Sun 等^[28]开发了无铅全无机 CsCu_2I_3 钙钛矿传感器,由于 CsCu_2I_3 钙钛矿表面独特的纳米针簇网络结构和大量阳离子空位,上述传感器具有良好的室温 NO_2 传感性能,包括超低的 NO_2 检出限、优良的重复性、高灵敏度、高选择性。进一步地,上述高灵敏度、环保型 CsCu_2I_3 传感器在室内痕量污染物检测方面具有很大潜力,可用于疾病诊断的检测和呼吸分析。2022 年, Lu 等^[29]在大气环境下制备了 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$ 基钙钛矿传感器, NO_2 检出限为 0.14 mg/L,且具有良好的可逆性和选择性。同时,基于 $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$ 的传感器对 10 mg/L NO_2 的响应/恢复时间仅为 2 s/22 s,超过了绝大多数传感器。此外,未封装的器件在高湿度(RH=50%~60%)空气中连续老化 3 d 几乎无变化,可见其具有优良的稳定性。另外, Cs_2SnI_6 或者 Cs_2TeI_6 基传感器也能用于室温 NO_2 等检测^[30-31]。通过对比 Cs_2SnI_6 基传感器在室温、无需光照刺激下检测 C_3H_8 、 CH_4 、 CO_2 、 NH_3 、 SO_2 和 NO_2 目标气体的结果,发现其对 NO_2 的检出限低至 3 mg/L,且在相对湿度低于 52%的条件下,上述传感器对 20 mg/L NO_2 的响应接近 35%。而通过对比 Cs_2TeI_6 基传感器在室温、450 nm 蓝光刺激下检测 C_3H_8 、 CH_4 、 CO_2 、 NH_3 、 H_2S 、 SO_2 和 NO_2 目标气体的结果,发现其对 NO_2 的检出限低至 25 $\mu\text{g/L}$,且上述传感器对 1 mg/L NO_2 的响应为 4.4%。进一步地,研究了光强、光波长、湿度和长期老化对 NO_2 传感性能的影响,突出了其在室温 NO_2 气敏传感器中的应用潜力。上述研究表明, Cs 基卤化物钙钛矿材料比 MA 基卤化物钙钛矿材料更稳定,因此基于此组装的传感器件重复性更好。

另外, Cs 基卤化物钙钛矿还可以用于室温 NO 检测。2021 年, Chen 等^[32]通过原位和频光谱(SFG)和晶体轨道哈密顿布居数(COHP)分析揭示 Pt 5s 和 N 2s 之间的强成键相互作用以证明 Cs_2PtI_6 对 NO 的吸附,而 Pt 5d 的电子回馈给 N 2p_x、N 2p_z 的形成反键导致传感器导电性发生改变以实现 NO 的检测,从而组装了无铅卤化物钙钛矿 NO 气敏传感器。得益于 Cs_2PtI_6 与 NO 形成的 Pt—N 键(键能 0.72 eV),

Cs_2PtI_6 传感器对 NO 的检出限低至 100 $\mu\text{g/L}$, 其对 NO 具有的超高选择性,可以在室温下工作 60 d 以上。进一步地,柔性可穿戴特性研究表明其在可穿戴传感器领域潜力巨大。在此基础上,利用 Te 取代 Pt 制备了类巯类卤化物钙钛矿 Cs_2TeI_6 传感器,并将其对 NO 的检出限降低至 60 $\mu\text{g/L}$ 。与 Cs_2PtI_6 传感器类似, Cs_2TeI_6 传感器优良的 NO 气敏性能归因于 NO 通过 Te—N 键(主要由于 Te 5p_z 和 N 2p_z 之间的相互作用)与 Te^{4+} 结合^[33]。

3.2 NH_3 检测

研究显示,中国已成为 NH_3 排放量最大的国家。 NH_3 污染不仅严重威胁着人类的健康与安全,而且影响生态环境的可持续发展。同时, NH_3 也是人体的一种代谢产物广泛存在于呼出气体中,可作为多种疾病的标志物用于临床医学中的无损诊断。2014 年, Zhao 等^[18]发现 NH_3 能诱导 MAPbI_3 卤化物钙钛矿的相变,其颜色迅速(<1 s)从棕色变成无色,且在去除 NH_3 源后几秒内即可实现薄膜颜色逆转。进一步地, Maity 等^[34]将 MAPbI_3 基传感器对浓度为 10 mg/L NH_3 的响应时间减少至 10 s,这比浓度为 20 mg/L NH_3 的响应时间缩短了几秒。2019 年, Sheikh 等^[35]基于两步抗溶剂沉淀法制备了具有优良空气稳定性的(MAPbI_3 可在相对湿度为 20%~45%的环境空气中稳定保存 60 d) MAPbI_3 粉末,并基于此设计了空气稳定、无衬底 NH_3 传感器。如图 2a 和图 2b 所示,当暴露于 10 mg/L 氨气时,0.3 s 内响应率为 200%,并在 3.6 s 内恢复,具有良好的结构和形态氨传感性能可逆性。同年, Maity 等^[36]将 MAPbI_3 传感器在氮气或空气中浓度为 1 mg/L 的 NH_3 的校准灵敏度提高至约 55%,且噪音分辨率约为 10 $\mu\text{g/L}$ 。这为此类一次性高灵敏度纸基传感器可用于检测呼出气体中 NH_3 的标记物进行无创诊断提供了新思路。此外, Jin 等^[37]开发了灵敏度更好的 $\text{MAPbI}_3/\text{WO}_3$ 传感器,且其具有较好的光敏性能。不同于传统 MAPbI_3 薄膜暴露于 NH_3 时的电阻下降, Li 等^[38]发现了 MAPbI_3 薄膜暴露于 NH_3 时异常增阻现象,并基于此提出了一种 NH_3 传感机制(见图 2c),其中钙钛矿的晶界主导了异常电阻的增强。这是由于 NH_3 分子可以取代 MAPbI_3 的 MA^+ 形成绝缘的 $\text{NH}_4\text{PbI}_3 \cdot \text{MA}$ 中间层附着在晶粒表面,从而导致电阻增加。最终,所构建的 MAPbI_3 传感器对 30 mg/L NH_3 的气体响应为 472%。另外, Sheikh 等^[39]和 Jiao 等^[40]通过卤素(Cl 或者 Br)掺杂 MAPbI_3 以提高传感器性能。对于 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 基传感器,其在室温暴

露于 10 mg/L NH_3 时表现出 591% (几乎是 MAPbI_3 基传感器的 13 倍) 的高响应。在 NH_3 传感过程中, $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 基传感器的响应和恢复主要取决于吸附、阳离子交换和 MA^+ 与 NH_4^+ 之间的可逆弱键作用, 且其工作温度可以低至 15 $^\circ\text{C}$, 这是当时 NH_3 传感器的最低工作温度。值得注意的是, 长时间高浓度 NH_3 暴露会加速 $\text{MAPbBr}_{3-x}\text{I}_x$ 的不可逆分解,

进而劣化其响应性能。上述工作可为通过卤素掺杂和形貌调控增加载流子扩散长度以提高 NH_3 传感器的响应性提供参考。最近, Bhosale 等^[41]采用一步法合成了 $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 钙钛矿基 NH_3 传感器。研究发现, $\text{MA}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ 传感器的响应度与 NH_3 浓度呈线性关系, 且其具有良好的可逆性、高气体响应度(响应/恢复时间为 0.14 s/8.15 s)和湿度稳定性。

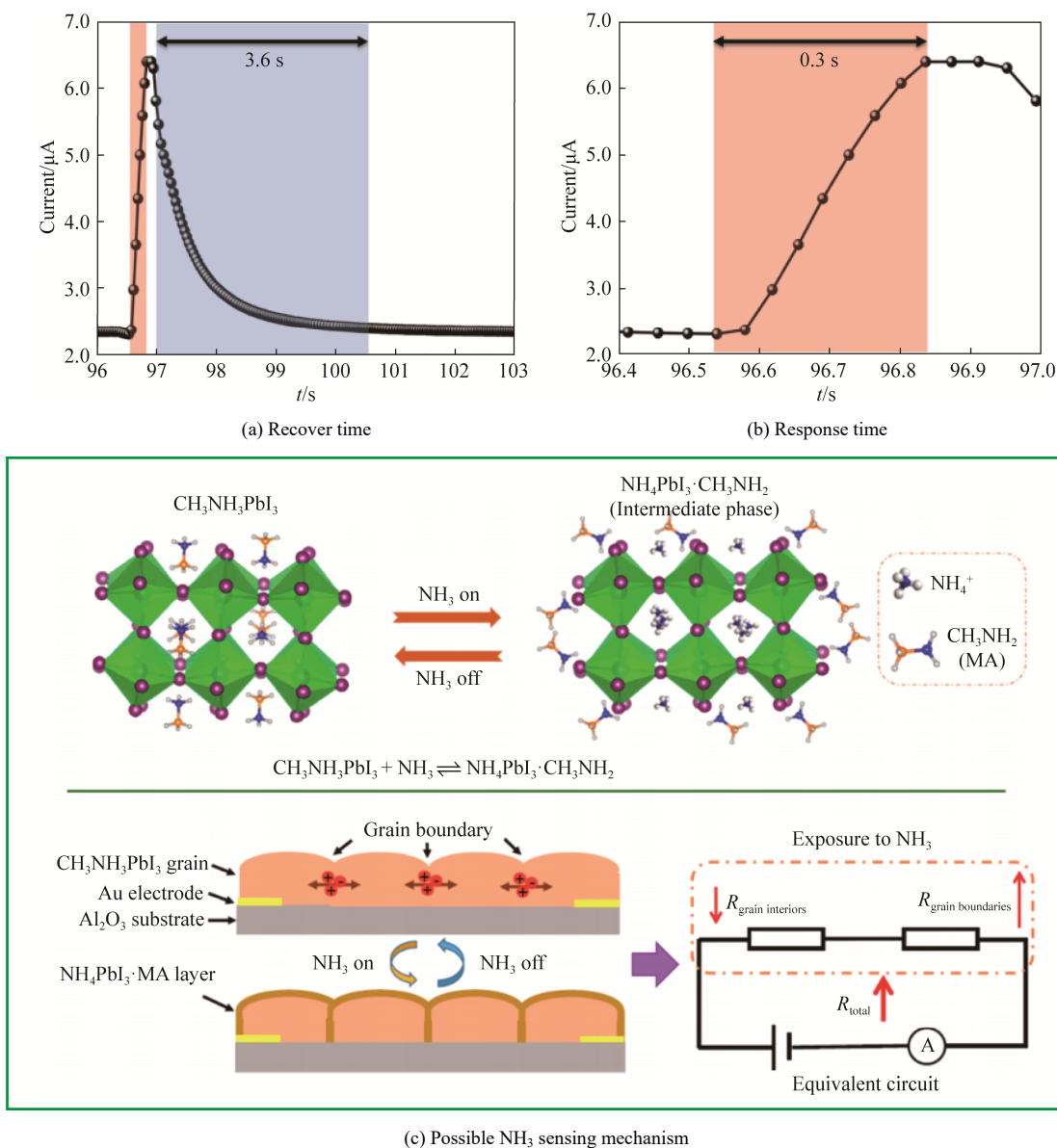


图2 MAPbI_3 传感器的恢复时间、响应时间、及可能的 NH_3 传感机制^[35, 38]

Fig. 2 Recovery time, response time and possible NH_3 sensing mechanism of MAPbI_3 sensor^[35, 38]

MAPbBr_3 基 NH_3 传感器也被广泛研究。2018 年, Ruan 等^[42]证明了暴露于气态氨后, MAPbBr_3 钙钛矿的可恢复 PL 猝灭, 这使得混合钙钛矿能够应用于气敏传感。通过 XRD 结果分析, MAPbBr_3 中的 MA^+ 会被 NH_3 取代形成 $\text{NH}_4\text{PbBr}_3\cdot\text{MA}$ 使得晶体结构发生明显变化, 从而导致 PL 猝灭。但是, 作为

弱配位复合物, $\text{NH}_4\text{PbBr}_3\cdot\text{MA}$ 很容易热分解, 随着 NH_3 的释放而可逆形成 MAPbBr_3 。2019 年, Singh 等^[43]系统研究了 NH_3 对 MAPbBr_3 胶体量子点光学性质的影响。研究发现, 即使处于 37 mg/L 的 NH_3 氛围, MAPbBr_3 胶体量子点的 PL 强度也会显著降低, 且其 PL 强度的降低速率随 NH_3 浓度的变化而

变化。进一步地,他们认为 PL 强度的降低是由于在 NH_3 存在下形成了非发光的 NH_4PbBr_3 相。当向非发光的 NH_4PbBr_3 中引入甲胺后,其重新转变为发光的 MAPbBr_3 。此外,使用 MAPbBr_3 胶体量子点进行发光传感的优点是即使在日光下肉眼也能看到其绿色发射,易于检测 NH_3 。同年,Casanova-Cháfer 等^[24]探讨了卤化铅钙钛矿 MAPbBr_3 纳米晶体修饰的石墨烯纳米层的气敏特性,并将其用于检测 NH_3 等。2020 年,Li 等^[44]将 MAPbBr_3 薄膜沉积于 GeO_2 衬底并辅以四丁基铵(TBA)配体覆盖从而设计了一种稳定的荧光钙钛矿基 NH_3 检测传感器。研究发现,基于 MAPbBr_3 -TBA 的传感器具有较宽的 NH_3 传感荧光响应范围。当暴露于 NH_3 后,其 PL 强度迅速猝灭 62.5%,响应/恢复时间为 61 s/65 s。当 NH_3 浓度在 0~100 mg/L 内,上述传感器的 PL 强度与 NH_3 浓度呈线性关系,表现出良好的可逆性、高气体选择性和湿度稳定性。2021 年,Maity 等^[45]对比了 3 种卤化物钙钛矿(MAPbI_3 、 MAPbBr_3 和 FAPbI_3)气敏传感器的传感性能。研究发现,当固定 NH_3 的浓度为 20 mg/L 时,上述 3 种传感器件的灵敏度分别为 96% (MAPbI_3 气敏传感器)、82% (MAPbBr_3 气敏传感器)和 65% (FAPbI_3 气敏传感器)。进一步地,带有电子读数的传感器可以在仅有几纳瓦的功耗下检测到低于 mg/L 水平的 NH_3 。同年,Li 等^[46]提出了一种新型的“turn-on”荧光 NH_3 /胺蒸汽 MAPbBr_3 基传感器。研究显示,上述 MAPbBr_3 基传感器的 PL 强度在暴露于 NH_3 几秒钟内迅速增加(在 5 mg/L NH_3 时为 72%,而在 100 mg/L NH_3 时为 988%),表现出优良的可逆性、高气体选择性和湿度不敏感性。进一步地,该传感器可用于检测各种胺蒸汽,包括甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺和十胺。

Cs/PEA 基卤化物钙钛矿也可以用于室温 NH_3 检测。如图 3 所示,Huang 等^[47]发现 CsPbBr_3 量子点薄膜传感器对 NH_3 显示出特定的识别行为(PL 增强),其检测范围可从 25 mg/L 到 350 mg/L 变化,检出限低至 8.85 mg/L,响应/恢复时间为 10 s/30 s。研究显示, CsPbBr_3 量子点具有完全可逆、高灵敏度和高选择性的特点,是室温 NH_3 检测的理想活性材料。最近,Huang 等^[48]提出了一种基于旋涂 CsPbX_3 薄膜的“turn-on”荧光 NH_3 传感器。他们通过改变卤素的比例来调制荧光信号载体的波长,并结合各种表征结果得出 CsPbX_3 量子点表面 NH_3 分子的动态钝化对传感机理的贡献占主导地位的结论。

Jiao 等^[49]采用简单溶液法制备了一种新型全无机无铅钙钛矿 $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3$ 用于常温 NH_3 检测。进一步传感性能结果表明,其对 NH_3 的反应速率高于对乙醇和丙酮的反应速率,这是由于氨传感通过 Cs^+ 与 NH_3 分子之间的可恢复交换变化实现,而乙醇和丙酮传感机制是由电子转移引起的。另外,Li 等^[50]报道了一种 $\text{PEA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 基 NH_3 传感器,其气体响应速度快 ($R_0/R_g=1.76$,在 30 mg/L NH_3 时)、响应/恢复时间短 (39 s/130 s)、检出限低(0.2 mg/L)、可逆性好。进一步揭示其传感机理,不同于 MAPbI_3 钙钛矿中 NH_3 的诱导相变,其首先将 NH_3 (电子给体)分子吸附到 $\text{PEA}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ 薄膜表面进行电子注入,然后渗透进去使其解离成 $\text{Bi}_2\text{Br}_9^{3-}$,并形成 NH_4Br 。Yunin 等^[51]拓展了二维 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_2\text{Cl}_2$ 和 $(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2$ 钙钛矿在 NH_3 传感器方面的应用。

3.3 H_2S 检测

H_2S 是一种重要的化工原料,同时也是一种剧毒和危险的气体。近年来, H_2S 中毒事故频发。因此, H_2S 气敏传感器和 H_2S 气体报警器被广泛研究。卤化物钙钛矿传感器集高性能、低成本和小体积等优势于一体,是健康、环境、工业和住宅监测的理想之选。2021 年,LEE 等^[52]研究发现经典 MAPbI_3 钙钛矿可以用于室温 H_2S 气敏传感,并将 SCN^- 引入 MAPbI_3 体系以提高对应器件在高湿度下的传感性能。研究显示,基于 MAPbI_3 和 $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ 体系的传统水平通道结构传感器的电流信噪比都较低。进一步地,设计了新型垂直通道结构传感器取代传统水平通道结构传感器以提高电流信噪比,并将其工作电流提高了 1 个数量级,更加贴近实际应用。最终,基于 MAPbI_3 和 $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ 的气敏传感器具有出色的 $\mu\text{g/L}$ 级($\sim 200 \mu\text{g/L}$) H_2S 传感能力。特别说明的是, $\text{MAPbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$ 基 H_2S 传感器具有更高的灵敏度和环境空气耐力,器件寿命延长至 5 d 以上。2022 年,Kirakosyan 等^[53]利用反向配体辅助再沉淀(LARP)方法制备了兼具高比表面积和丰富分析物吸附位点的单晶 MAPbBr_3 纳米线传感器,并测试了其在干燥空气中(条件:室温、波长为 365 nm 紫外线照射)稀释的各种气体(100 mg/L H_2S 、 NH_3 和 NO_2)的传感性能。

此外,Cs/FA 基卤化物钙钛矿也可以用于室温 H_2S 检测。例如,Ayesh 等^[54]和 SHAN 等^[55]分别组装了 FAPbBr_3 和 CsPbBr_3 基高灵敏度 H_2S 传感器。其中, FAPbBr_3 基传感器的 H_2S 响应灵敏度(室温)

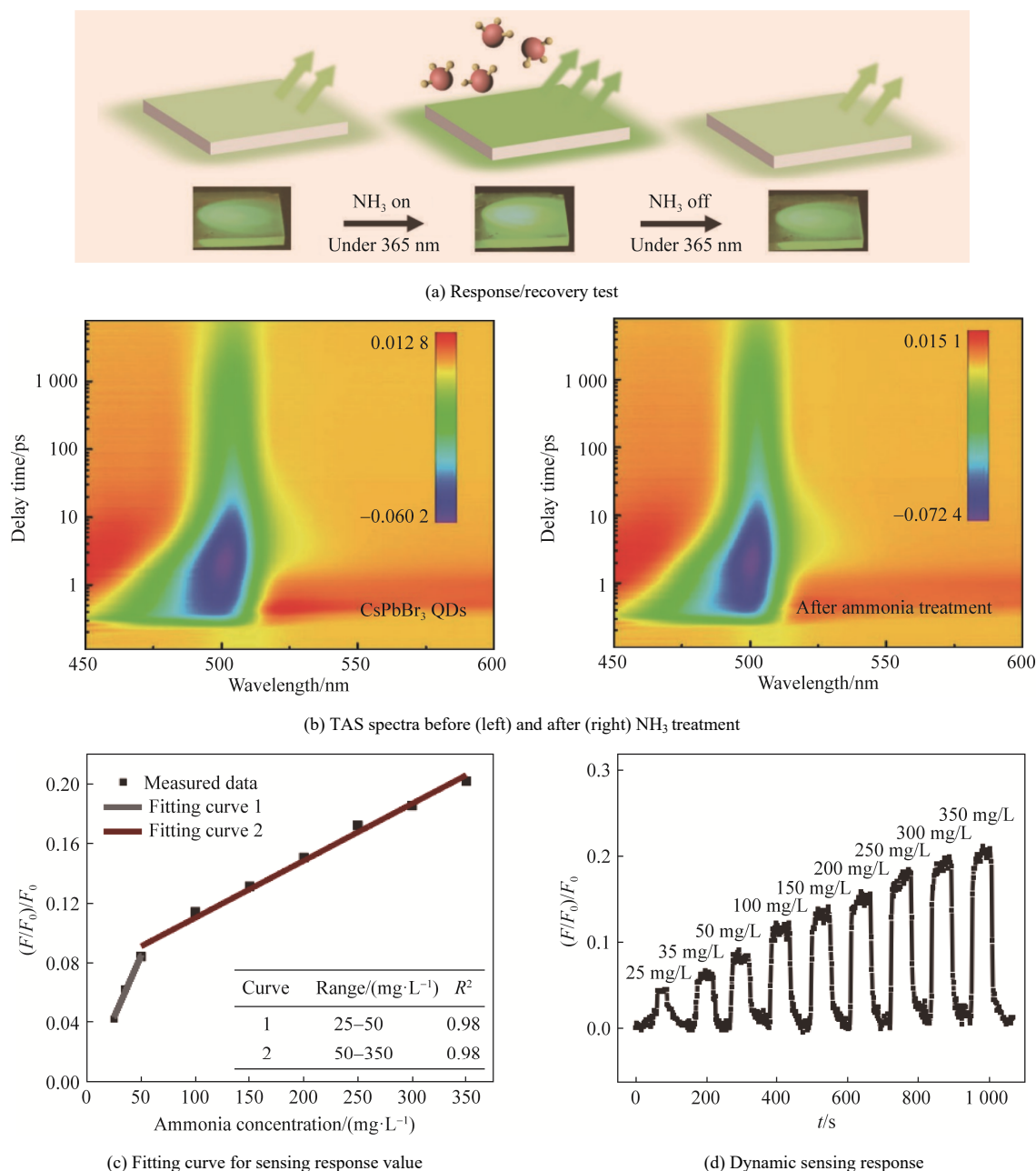


图3 响应/恢复测试、氨处理前(左)和后(右)的 TAS 光谱、传感响应值拟合曲线、及动态传感响应^[47]

Fig. 3 Response/recovery test, TAS spectra before (left) and after (right) NH₃ treatment, fitting curve for sensing response value and dynamic sensing responses^[47]

可达 0.5~100.0 mg/L, 在黑暗和半光条件下均能正常工作, 但是在半光条件下响应更高。而 CsPbBr₃ 基传感器在室温下表现出优异的 H₂S 传感性能, 其响应灵敏度可达 0.58~250.00 μg/L, 这是当时基于金属卤化物钙钛矿 H₂S 传感器的最高值。另外, 当 H₂S 的浓度为 100 mg/L 时, CsPbBr₃ 基传感器的响应/恢复时间为 278 s/730 s。

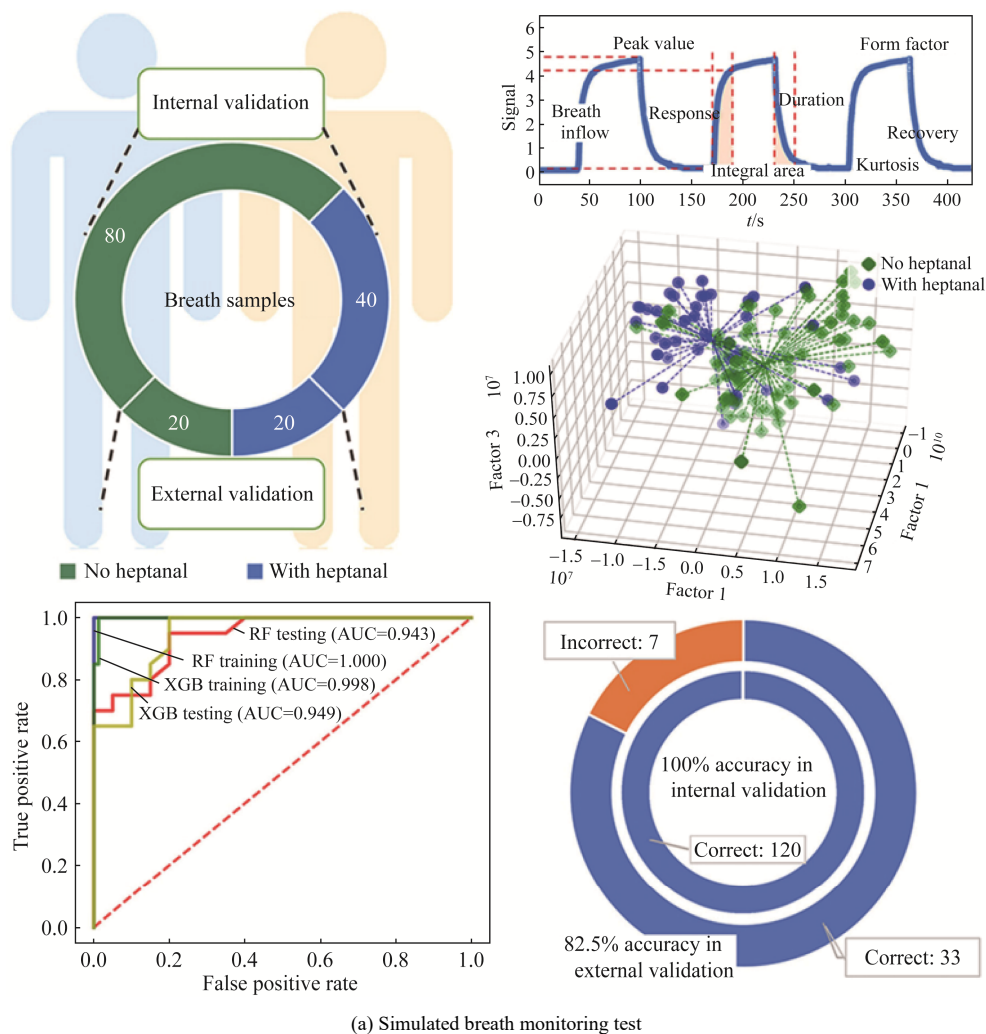
3.4 VOCs 检测

VOCs 极易挥发并伴有刺鼻气味, 其排放不仅严重污染环境, 而且严重威胁人体健康。卤化物钙

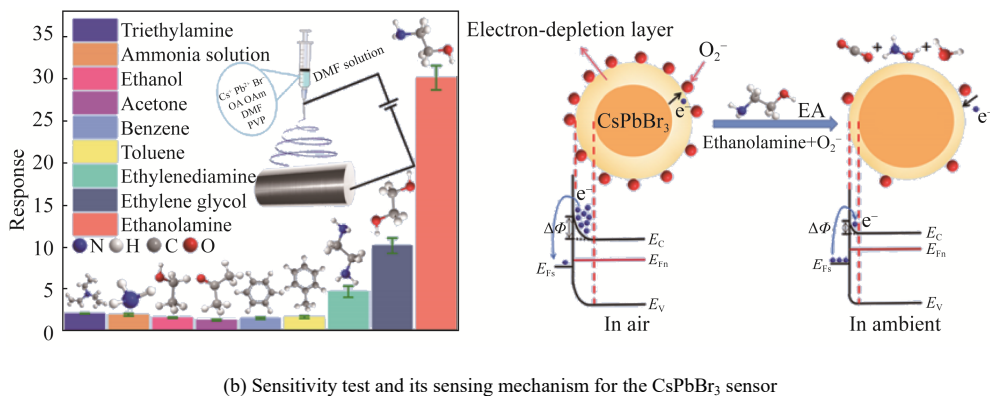
钛矿气敏传感器能在低浓度下检测 VOCs, 有望在 VOCs 防控中扮演重要角色。2020 年, Nur'aini 等^[56]开发了一种室温、低功耗智能 MAPbI₃ 基 VOCs 气敏传感器。进一步地, 通过合理调控 MAPbI₃ 膜厚和 VOCs 极性以优化器件性能, 最终, 基于 100 nm 的 MAPbI₃ 薄膜作为 VOCs 气敏传感器具有良好的可逆性和重复性。另外, Cs 基钙钛矿也可用于 VOCs 检测。例如, Chen 等^[27]将室温、可自供电 CsPbBr₂I 传感器用于检测甲醇、乙醇、乙苯、丙烷和丙酮等 VOCs。最近, Xuan 等^[57]制备了室温 CsPbBr₃@ZnO

纳米晶传感器, 并将其用于检测不同气体(空气、人工呼吸和真实呼吸)中庚醛(肺癌和 COVID-19 的生物标志物)的存在。该传感器对 200 mg/L 庚烷具有良好的灵敏度($S=0.36$)以及快速的响应/恢复时间(36.5 s/5.3 s), 在空气和人工呼吸中检出限分别高达 2 mg/L 和 3 mg/L。如图 4a 所示, 在模拟呼吸监测试验中, 采用智能分类算法对含有 1~5 mg/L 庚醛的

真实呼吸样本进行了识别, 准确率为 82.5%。该研究有望成为早期发现和治疗肺癌和 COVID-19 的有效方法, 维持健康和延长寿命。类似地, Xu 等^[58]利用静电纺丝法制备了 CsPbBr_3 纳米结构气敏传感器, 并对其优异的 VOCs (乙醇胺、三乙胺、氨、乙二醇、乙二醇、丙酮、苯和甲苯)传感性能进行了研究。如图 4b 所示, CsPbBr_3 传感器在室温下能快速



(a) Simulated breath monitoring test



(b) Sensitivity test and its sensing mechanism for the CsPbBr_3 sensor

图 4 模拟呼吸监测试验、 CsPbBr_3 基传感器灵敏度测试及传感机理^[57-58]

Fig. 4 Simulated breath monitoring test, sensitivity test and its sensing mechanism for the CsPbBr_3 sensor^[57-58]

有效地检测乙醇胺(响应时间仅为 16 s, 对 100 mg/L 乙醇胺的响应可达 29.87, 理论检出限高达 21 $\mu\text{g/L}$), 并表现出良好的重复性和稳定性能。进一步地, 他们探索了 $\text{CsPbBr}_3@/\text{MoS}_2$ 传感器在室温下检测乙醇胺方面的应用, 突出了全无机卤化物钙钛矿在挥发性有机化合物检测中的应用前景。另外, Zhu 等^[59]发现二维层状 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{PbI}_4$ 基钙钛矿单晶传感器对二甲苯具有优异的选择性, 并通过密度泛函理论(DFT)计算对比分析电子密度、态密度和电子密度差以研究其物理吸附-解吸传感机制。

3.5 其他有毒、有害气体检测

除了以上气体检测, 卤化物钙钛矿还可以用于 O_3 、 O_2 、 CO 、 CH_3NH_2 等气体检测。2018 年, Kakavelakis 等^[60]开发了具有良好重复性、超高灵敏度和快速响应/恢复时间的 $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 基 O_3 传感器, 这是卤化铅钙钛矿材料首次在臭氧环境中展示其传感特性。其工作原理与大多数气敏传感器类似, 当暴露在臭氧环境中电导率立即下降, 并在完全去除臭氧后迅速(几秒)恢复至原始电导率。最近, Cai 等^[61]利用锡基卤化物钙钛矿对氧敏感的特性制备了 PEA_2SnI_4 基氧气光纤传感器。进一步地, 该氧气

光纤传感器具有室温可逆、响应快(响应时间约为 10 s, O_2 检出限低至 50 mg/L)等优点, 且当 O_2 浓度从 50 mg/L 增加 5% 时, 其相对响应变化仅为 0.6 dB。Liu 等^[62]对比了室温下基于 MASnI_3 、 $\text{MASnI}_3/\text{SnO}_2$ 、 $\text{MASnI}_3/\text{SnO}_2/\text{Pd}$ 、 $\text{MASnI}_3/\text{SnO}_2/\text{Au}$ 、 $\text{MASnI}_3/\text{SnO}_2/\text{Pd}/\text{Au}$ 敏感材料的 CO 传感性能, 最终基于 $\text{MASnI}_3/\text{SnO}_2/(3\% \text{ Pd, 质量分数})/(1\% \text{ Au})$ 敏感材料的器件获得了最优性能。此外, Huang 等^[63]利用 CH_3NH_2 气体与 $\text{DMPbBr}_3@/\text{PVDF}$ 反应原位形成 MAPbBr_3 钙钛矿实现了对 CH_3NH_2 气体的检测(CH_3NH_2 气体响应为 5~200 mg/L, 检出限为 0.8 mg/L)。

研究显示, 由于卤化物钙钛矿具有双极性, 所组装的气敏传感器不仅可以同时检测氧化性气体和还原性气体, 而且能检测多种 VOCs 气体。为了满足不同需求, 科研工作者主要使用 A/B 位替代以及通过卤素或拟卤素掺杂等手段以实现其优良的器件传感性能, MA 基、FA 基、Cs 基、DMA 基、PEA 基等卤化物钙钛矿体系相继被开发。表 1 总结了近年来卤化物钙钛矿敏感材料及其器件传感性能, 为进一步合理设计卤化物钙钛矿气敏传感器提供参考。

表 1 卤化物钙钛矿敏感材料及其气体传感性能
Table 1 Halide perovskite sensitive materials and their gas sensing properties

Sensing material	Detected substance	Limit of detection	Response time	Recovery time	Reference
MAPbI_3	NH_3		<1 s	1–2 s	[18]
MAPbI_3	Pyridine		<1 s	6 s	[19]
MAPbI_3	NO_2		22 s	13 s	[20]
$\text{Cs}_2\text{PbI}_2(\text{SCN})_2$	NH_3	5 mg/L	52 s	61 s	[22]
$\text{MAPbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$	NO_2	200 $\mu\text{g/L}$	222 s	6 min	[23]
$\text{MAPbI}_{3-x}(\text{SCN})_x$	Acetone	20 mg/L	270 s	4 min	[23]
MAPbBr_3	NO_2	100 $\mu\text{g/L}$			[24]
Graphene- MAPbBr_3	NO_2 , NH_3				[25]
$\text{MASnI}_3/\text{SnO}_2$	NO_2	25 $\mu\text{g/L}$			[26]
CsPbBr_2I	Various VOCs	1 mg/L	100–150 s		[27]
CsCu_2I_3	NO_2	20 $\mu\text{g/L}$	146 s	413 s	[28]
$\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$	NO_2	140 $\mu\text{g/L}$	2 s	22 s	[29]
Cs_2SnI_6	NO_2	3 mg/L	247 s	818 s	[30]
Cs_2TeI_6	NO_2	25 $\mu\text{g/L}$	125 s	600 s	[31]
Cs_2PtI_6	NO	100 $\mu\text{g/L}$	160 s	314 s	[32]
Cs_2TeI_6	NO	60 $\mu\text{g/L}$	138 s	152 s	[33]
MAPbI_3	NH_3	10 mg/L	10 s		[34]
MAPbI_3	NH_3	10 mg/L	300 ms	3.6 s	[35]
MAPbI_3	NH_3	1 mg/L	20 s	20 s	[36]
$\text{MAPbI}_3/\text{WO}_3$	NH_3				[37]
MAPbI_3	NH_3	500 $\mu\text{g/L}$	11 s	8 s	[38]
MAPbI_3	NH_3	10 mg/L	400 ms	1 100 ms	[39]

MAPbI _{3-x} Cl _x nanotubes	NH ₃	10 mg/L	700 ms	1 400 ms	[39]
MAPbBr _{3-x} I _x	NH ₃	50 mg/L	10 s	20 s	[40]
MAPbBr _{3-x} I _x	Acetone, ethanol	7100 μg/L	<20 s	<20 s	[40]
MA ₃ Bi ₂ I ₉	NH ₃	10 mg/L	140 ms	8 150 ms	[41]
MAPbBr ₃	NH ₃	37 mg/L			[43]
MAPbBr ₃ -TBA	NH ₃	460 μg/L	61 s	65 s	[44]
MAPbI ₃	NH ₃	20 mg/L	10 s		[45]
MAPbBr ₃	NH ₃	20 mg/L	2–3 min		[45]
FAPbI ₃	NH ₃	20 mg/L	≥4 min		[45]
MAPbBr ₃ /mp-TiO ₂	NH ₃	920 μg/L	7 s	73 s	[46]
MAPbBr ₃ /mp-TiO ₂	Amine				[46]
CsPbBr ₃	NH ₃	8 850 μg/L	10 s	30 s	[47]
CsPbBr ₃	NH ₃	20 mg/L	21 s	23 s	[48]
CsPbBr _{1.5} I _{1.5}	NH ₃	20 mg/L	55 s	50 s	[48]
CsPbBr _{1.5} Cl _{1.5}	NH ₃	20 mg/L	66 s	67 s	[48]
Cs ₃ Bi ₂ I ₆ Br ₃	NH ₃	20 mg/L	20 s	50 s	[49]
PEA ₃ Bi ₂ B ₉	NH ₃	200 μg/L	39 s	130 s	[50]
(H ₂ C=C(CH ₃)CO ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₃) ₂ PbI ₂ Cl ₂	NH ₃				[51]
(H ₂ C=C(CH ₃)CO ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₃) ₂ Pb(NO ₃) ₂ Cl ₂	NH ₃				[51]
MAPbI ₃	H ₂ S	200 μg/L			[52]
MAPbI _{3-x} (SCN) _x	H ₂ S	200 μg/L			[52]
MAPbBr ₃	H ₂ S, NH ₃ , NO ₂	5 mg/L			[53]
FAPbBr ₃	H ₂ S	500 μg/L	12 s	36 s	[54]
CsPbBr ₃ -Sn	H ₂ S	250 μg/L	278 s	730 s	[55]
MAPbI ₃	Various VOCs	1 300 mg/L	66 s	67 s	[56]
CsPbBr ₃ @ZnO	Heptanal	2 mg/L in the air and 3 mg/L in artificial breath	36 500 ms	5 300 ms	[57]
CsPbBr ₃	Ethanolamine	21 μg/L	16 s	714 s	[58]
CsPbBr ₃ /MoS ₂	Ethanolamine	62 μg/L	62 s	782 s	[58]
(C ₄ H ₉ NH ₃) ₂ PbI ₄	P-xylene				[59]
MAPbI _{3-x} Cl _x	O ₃	5 μg/L	188–225 s	40–60 s	[60]
PEA ₂ SnI ₄	Oxygen	50 mg/L	10 s	12 s	[61]
MASnI ₃ /SnO ₂	CO	5 mg/L	32 s	21 s	[62]
MASnI ₃ /SnO ₂ /(3% (in mass) Pd)/(1% Au)	CO	5 mg/L	15 s	7 s	[62]
MASnI ₃ /SnO ₂ /(3% (in mass) Pd)	CO	5 mg/L	25 s	32 s	[62]
MASnI ₃ /SnO ₂ /(1% (in mass) Au)	CO	5 mg/L	25 s	16 s	[62]
DMApBr ₃ @PVDF	CH ₃ NH ₂	800 μg/L	20 min		[63]

4 总结与展望

作为当前的热点研究课题，卤化物钙钛矿敏感材料具有稳定性强、选择性好、工作温度低等优点，是一类很有前景的气敏材料。截止目前，卤化物钙钛矿敏感材料也从最初的简单 MAPbI₃ 体系增加到如今的几十种，对应的气敏传感器可以用于检测氧化性气体、还原性气体和多种 VOCs 气体，并取得了飞速发展。本文系统总结了近年来卤化物钙钛矿气敏传感器的研究进展，以为卤化物钙钛矿气敏

传感器及其在相关领域的研究提供借鉴。在未来的研究中，我们提出以下几方面研究展望：

1) 继续探索更多的钙钛矿(双钙钛矿材料如 MA₂AgBiI₆、Cs₂AgBiI₆、Cu₂AgBiI₆ 等以及类钙钛矿材料如 AgBiI₄、CuBiI₄ 等)材料，并拓展其在有毒、有害气体和 VOCs 气体的检测方面的应用。

2) 生长更多钙钛矿单晶敏感材料代替卤化物钙钛矿多晶敏感材料，开发更多兼具优良光电特性和传感性能的钙钛矿单晶传感器件。

3) 集高精度、微型化、低功耗、低成本等功能

于一身的卤化物钙钛矿气敏传感器能为医学检测注入新动力,可用于人体代谢物、神经递质以及多种疾病相关物质等医学物质的检测,实现医工多学科深度交叉融合。

参考文献:

- [1] WANG C, WANG D, KOZHEVNIKOV V, et al. A flexible topo-optical sensing technology with ultra-high contrast[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1448.
- [2] 吴咏霖, 陈晨, 韩芳, 等. 新型传感技术在睡眠呼吸障碍家庭监护的前沿研究进展[J]. *生物医学工程学杂志*, 2022, 39(4): 798–805.
WU Yonglin, CHEN Chen, HAN Fang, et al. *J Biomed Eng*, 2022, 39(4): 798–805.
- [3] CHEN X H, LEISHMAN M, BAGNALL D, et al. Nanostructured gas sensors: From air quality and environmental monitoring to healthcare and medical applications[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 1927.
- [4] 孙霞. 基于全无机卤化物钙钛矿的气湿敏传感器研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
SUN Xia. Research on gas/humidity sensors based on all-inorganic halide perovskites[D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.
- [5] 张庆, 李硕, 刘贵民, 等. 石墨烯基柔性可穿戴传感器: 制备、应用与展望[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 1800–1809.
ZHANG Qing, LI Shuo, LIU Guimin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(7): 1800–1809.
- [6] CHEN T W, RAMACHANDRAN R, CHEN S M, et al. Graphene and perovskite-based nanocomposite for both electrochemical and gas sensor applications: An overview[J]. *Sensors*, 2020, 20: 6755.
- [7] 胡扬, 张胜利, 周文瀚, 等. 基于机器学习探索钙钛矿材料及其应用[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(2): 452–468.
HU Yang, ZHANG Shengli, ZHOU Wenhan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(2): 452–468.
- [8] 韩飞. 高效和低迟滞钙钛矿太阳能电池的界面调控及性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
HAN Fei. Interfacial regulation and performance study of high efficiency and low hysteresis perovskite solar cells[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [9] CHEN P, BAI Y, LYU M Q, et al. Progress and perspective in low-dimensional metal halide perovskites for optoelectronic applications[J]. *Solar RRL*, 2018, 2(3): 1700186.
- [10] 韩飞, 王玲玲, 林媛, 等. 有机硅在钙钛矿太阳能电池中的应用[J]. *陶瓷学报*, 2023, 44(1): 12–27.
HAN Fei, WANG Lingling, LIN Yuan, et al. *J Ceram*, 2023, 44(1): 12–27.
- [11] HAN F, LUO J S, WAN Z Q, et al. Dissolution-recrystallization method for high efficiency perovskite solar cells[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 408: 34–37.
- [12] 韩飞, 王玲玲, 林媛. 钙钛矿太阳能电池空穴掺杂剂研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2023, 44(3): 417–433.
HAN Fei, WANG Lingling, LIN Yuan. *J Ceram*, 2023, 44(3): 417–433.
- [13] KIM I S, JO C, KANG R, et al. Fabrication-method-dependent excited state dynamics in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite films[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 16516.
- [14] WANG H P, MA J M, ZHANG J, et al. Gas sensing materials roadmap[J]. *J Phys Condens Matter*, 2021, 33(30): 303001.
- [15] HE Y H, HADAR I, KANATZIDIS M G. Detecting ionizing radiation using halide perovskite semiconductors processed through solution and alternative methods[J]. *Nat Photonics*, 2022, 16(1): 14–26.
- [16] LEE J W, TAN S, SEOK S I, et al. Rethinking the A cation in halide perovskites[J]. *Science*, 2022, 375(6583): eabj1186.
- [17] 韩飞, 王玲玲, 林媛, 等. 钙钛矿太阳能电池电子传输层的研究进展[J]. *江西科学*, 2022, 40(1): 140–147.
HAN Fei, WANG Lingling, LIN Yuan, et al. *Jiangxi Sci*, 2022, 40(1): 140–147.
- [18] ZHAO Y X, ZHU K. Optical bleaching of perovskite $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$ through room-temperature phase transformation induced by ammonia[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(13): 1605–1607.
- [19] KIM J H, KIM S H. Sub-second pyridine gas detection using an organometal halide perovskite functional dye[J]. *Dyes Pigm*, 2016, 134: 198–202.
- [20] FU X W, JIAO S L, DONG N, et al. A $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film for a room-temperature NO_2 gas sensor with quick response and high selectivity[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(1): 390–395.
- [21] YU X Y, TSAO H N, ZHANG Z L, et al. Miscellaneous and perspicacious: Hybrid halide perovskite materials based photodetectors and sensors[J]. *Adv Opt Mater*, 2020, 8(21): 2001095.
- [22] 齐瑶. 二维钙钛矿 $\text{Cs}_2\text{PbI}_2(\text{SCN})_2$ 的气敏特性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2020.
QI Yao. Study on gas sensing characteristics of two-dimensional perovskite $\text{Cs}_2\text{PbI}_2(\text{SCN})_2$ [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2020.
- [23] ZHUANG Y, YUAN W J, QIAN L, et al. High-performance gas sensors based on a thiocyanate ion-doped organometal halide perovskite[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(20): 12876–12881.
- [24] ZHU R M, ZHANG Y Z, ZHONG H, et al. High-performance room-temperature NO_2 sensors based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ semiconducting films: Effect of surface capping by alkyl chain on sensor performance[J]. *J Phys Chem Solids*, 2019, 129: 270–276.
- [25] CASANOVA-CHÁFER J, GARCÍA-ABOAL R, ATIENZAR P, et al. Gas sensing properties of perovskite decorated graphene at room temperature[J]. *Sensors*, 2019, 19(20): 4563.
- [26] HIEN V X, HOAT P D, HUNG P T, et al. Room-temperature NO_2 sensor based on a hybrid nanomaterial of methylammonium tin iodide submicron spheres and tin dioxide nanowires[J]. *Scr Mater*, 2020, 188: 107–111.
- [27] CHEN H J, ZHANG M, FU X, et al. Light-activated inorganic CsPbBr_2I perovskite for room-temperature self-powered chemical sensing[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21(43): 24187–24193.
- [28] SUN X, YANG J, WU Z L, et al. Lead-free CsCu_2I_3 perovskite nanostructured networks gas sensor for selective detection of trace nitrogen dioxide at room temperature[J]. *IEEE Sens J*, 2021, 21(13): 14677–14684.
- [29] LU Z, LOU C, CHENG A, et al. A sensitive and ultrafast $\text{FA}_{0.83}\text{Cs}_{0.17}\text{PbI}_3$ perovskite sensor for NO_2 detection at room temperature[J]. *J Alloy Compd*, 2022, 919: 165831.
- [30] HUNG P T, HOAT P D, NGUYEN T A, et al. Growth and NO_2 sensing properties of Cs_2SnI_6 thin film[J]. *Mater Res Bull*, 2022, 147: 111628.
- [31] HOAT P D, YUN Y, PARK B, et al. Synthesis of Cs_2TeI_6 thin film and its NO_2 gas-sensing properties under blue-light illumination[J]. *Scr Mater*, 2022, 207: 114305.
- [32] CHEN Z K, YE W, LIN H Z, et al. Lead-free halide Cs_2PtI_6 perovskite favoring Pt-N bonding for trace NO detection[J]. *ACS Sens*, 2021, 6(10): 3800–3807.

- [33] CHEN Z K, YE W, WANG J A, et al. Sensitive NO detection by lead-free halide Cs_2TeI_6 perovskite with Te—N bonding[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2022, 357: 131397.
- [34] MAITY A, GHOSH B. Fast response paper based visual color change gas sensor for efficient ammonia detection at room temperature[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 16851.
- [35] SHEIKH A D, VHANALAKAR V, KATWARE A, et al. Two-step antisolvent precipitated MAPbI_3 -pellet-based robust room-temperature ammonia sensor[J]. *Adv Mater Technol*, 2019, 4(9): 1900251.
- [36] MAITY A, RAYCHAUDHURI A K, GHOSH B. High sensitivity NH_3 gas sensor with electrical readout made on paper with perovskite halide as sensor material[J]. *Sci Rep*, 2019, 9: 7777.
- [37] 金慧娇, 李彦, 曾艳, 等. WO_3 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 钙钛矿制备的敏感器件的敏感特性[J]. *微纳电子技术*, 2017, 54(2): 101–106.
JIN Huijiao, LI Yan, ZENG Yan, et al. *Micronanoelectronic Technol*, 2017, 54(2): 101–106.
- [38] LI G S, ZHANG Y, LIN J Q, et al. Anomalous NH_3 -induced resistance enhancement in halide perovskite MAPbI_3 film and gas sensing performance[J]. *J Phys Chem Lett*, 2021, 12(46): 11339–11345.
- [39] SHEIKH A D, VHANALAKAR V K, KATWARE A S, et al. Ultrasensitive organic-inorganic nanotube thin films of halogenated perovskites as room temperature ammonia sensors[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 894: 162388.
- [40] JIAO W L, HE J, ZHANG L. Synthesis and high ammonia gas sensitivity of $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbBr}_{3-x}\text{I}_x$ perovskite thin film at room temperature[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2020, 309: 127786.
- [41] BHOSALE M K, KAZI A I, PAWAR K K, et al. Eco-friendly $\text{MA}_2\text{Bi}_2\text{I}_9$ perovskite thin films based ammonia sensor[J]. *Nanotechnology*, 2022, 34(6): 065501.
- [42] RUAN S A, LU J F, PAI N, et al. An optical fibre-based sensor for the detection of gaseous ammonia with methylammonium lead halide perovskite[J]. *J Mater Chem C*, 2018, 6(26): 6988–6995.
- [43] SINGH A K, SINGH S, SINGH V N, et al. Probing reversible photoluminescence alteration in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ colloidal quantum dots for luminescence-based gas sensing application[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 554: 668–673.
- [44] LI G S, ZHANG W Q, SHE C K, et al. Stable fluorescent NH_3 sensor based on MAPbBr_3 encapsulated by tetrabutylammonium cations[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 835: 155386.
- [45] MAITY A, MITRA S, DAS C, et al. Universal sensing of ammonia gas by family of lead halide perovskites based on paper sensors: Experiment and molecular dynamics[J]. *Mater Res Bull*, 2021, 136: 111142.
- [46] LI G S, SHE C K, ZHANG Y, et al. A “turn-on” fluorescence perovskite sensor based on MAPbBr_3 /mesoporous TiO_2 for NH_3 and amine vapor detections[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2021, 327: 128918.
- [47] HUANG H, HAO M W, SONG Y L, et al. Dynamic passivation in perovskite quantum dots for specific ammonia detection at room temperature[J]. *Small*, 2020, 16(6): 1904462.
- [48] HUANG Y H, ZHANG J L, ZHANG X W, et al. The ammonia detection of cesium lead halide perovskite quantum dots in different halogen ratios at room temperature[J]. *Opt Mater*, 2022, 134: 113155.
- [49] JIAO W L, HE J, ZHANG L. Fabrication and investigation of a new all-inorganic lead free perovskite $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_6\text{Br}_3$ for ammonia detection at room temperature[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 895: 162561.
- [50] LI G S, ZHANG Y, ZHAO X Y, et al. Bismuth-based lead-free perovskite film for highly sensitive detection of ammonia gas[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2021, 345: 130298.
- [51] YUNIN M Y A M, ADENAM N M, KHAIRUL W M, et al. Effect of stability of two-dimensional (2D) aminoethyl methacrylate perovskite using lead-based materials for ammonia gas sensor application[J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 1853.
- [52] LEE K Y, HSIEH J C, CHEN C A, et al. Ultrasensitive detection of hydrogen sulfide gas based on perovskite vertical channel chemo-sensor[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2021, 326: 128988.
- [53] KIRAKOSYAN A, SIHN M R, JEON M G, et al. Self-aligned $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskite nanowires *via* dielectrophoresis for gas sensing applications[J]. *Appl Mater Today*, 2022, 26: 101307.
- [54] AYESH A I, ALGHAMDI S A, SALAH B, et al. High sensitivity H_2S gas sensors using lead halide perovskite nanoparticles[J]. *Results Phys*, 2022, 35: 105333.
- [55] SHAN H S, XUAN W F, LI Z, et al. Room-temperature hydrogen sulfide sensor based on tributyltin oxide functionalized perovskite CsPbBr_3 quantum dots[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, 5(5): 6801–6809.
- [56] NUR'AINI A, OH I. Volatile organic compound gas sensors based on methylammonium lead iodide perovskite operating at room temperature[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(22): 12982–12987.
- [57] XUAN W, SHAN H, HU D, et al. *In-situ* synthesis of stable ZnO -coated CsPbBr_3 nanocrystals for room-temperature heptanal sensors[J]. *Mater Today Chem*, 2022, 26: 101155.
- [58] XU X L, WANG S Y, CHEN Y, et al. CsPbBr_3 -based nanostructures for room-temperature sensing of volatile organic compounds[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(34): 39524–39534.
- [59] ZHU M Y, HE P, YANG X L, et al. DFT calculation on p-xylene sensing mechanism of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ single crystal based on physisorption[J]. *Rare Met*, 2021, 40(6): 1571–1577.
- [60] KAKAVELAKIS G, GAGAOUidakis E, PETRIDIS K, et al. Solution processed $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ perovskite based self-powered ozone sensing element operated at room temperature[J]. *ACS Sens*, 2018, 3(1): 135–142.
- [61] CAI S S, JU Y Y, WANG Y M, et al. Fast-response oxygen optical fiber sensor based on PEA_2SnI_4 perovskite with extremely low limit of detection[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(8): e2104708.
- [62] LIU H, CHEN Y L, DONG Z, et al. The preparation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3/\text{SnO}_2/\text{Pd}/\text{Au}$ gas sensor material for detecting CO and the function of each component[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(10): 7463–7476.
- [63] HUANG G B, ZHOU Y M, LI F M, et al. An effective and reliable fluorescent sensor for selective detection of methylamine gas based on *in-situ* formation of MAPbBr_3 perovskite nanocrystals in electrospun fibers[J]. *Sens Actuat B Chem*, 2021, 347: 130618.

Halide Perovskite Sensitive Materials and Their Gas Sensing Applications

HAN Fei¹, WANG Lingling², CHEN Wei², HU Yin², ZHANG Fen², SHAO Wei^{2,3}

(1. Institute of Energy Research, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China; 2. Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China; 3. School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Extended Abstract

Gas sensor can monitor the composition and content of trace toxic and harmful gases in environment. As the core of gas sensor technology, the performance of the sensor is closely related to the properties of the gas sensing materials. Recent work focused on development of novel sensitive materials with a large specific surface area, a high carrier mobility, a high catalytic activity, a wide measurement range and a good long-term stability to build high-performance gas sensors. Among them, halide perovskite materials are a potential option for gas-sensitive materials due to their advantages (*i.e.*, high room temperature carrier migration rate, sensitive surface properties, directly adjustable band gap and simple preparation). The toxic and harmful gas detection applications were analyzed and its sensing mechanism was clarified based on the advantages of halide perovskite in gas sensors. It is necessary to summarize the existing halide perovskite gas sensing materials. This review represented halide perovskite sensitive materials, discussed their working mechanisms in gas sensors, and summarized the application of halide perovskite gas sensors in NO_x, NH₃, H₂S and volatile organic compounds (VOCs).

Halide perovskite gas sensors can be used for detection NO_x gas. Especially, MA- or Cs-based halide perovskite gas sensors with a bipolar charge transfer can achieve a high response/recovery speed at low operating temperatures and quickly and accurately detect NO₂ and NO gas. Some recent work indicate that the Cs-based halide perovskite materials have better stabilities rather than the MA-based halide perovskite materials, so the as-prepared Cs-based halide perovskite gas sensors have better repeatability than the MA-based halide perovskite gas sensors. NH₃ detection is another important application of halide perovskite gas sensor. This is because NH₃ pollution seriously threatens human health and safety, and affects the sustainable development of ecological environment. Also, NH₃ is also a metabolite of the human body and widely exists in exhaled gas, which can be used as a marker for a variety of diseases for non-destructive diagnosis in clinical medicine. The perovskite film color changing, resistance changing, and reversible weak bond action are mainly used to achieve ammonia detection. Moreover, the detection of ammonia is also extended from MA- or Cs-based halide perovskite to PEA-based halide perovskite. The material dimensions also extend from three dimensions to two dimensions, and ammonia can be efficiently detected at room temperature. H₂S is an important chemical raw material, and a highly toxic and dangerous gas. In recent years, H₂S poisoning accidents occur frequently. There is a coincidence in the fact that the halide perovskite sensitive materials with high performance, low cost and small size are an ideal option for H₂S gas sensors and H₂S gas alarms. The FAPbBr₃-based sensor has an extremely high H₂S response sensitivity (at room temperature), and works well under both dark and half-light conditions, especially in half-light condition. The assembled gas sensor can be used to detect oxidizing and reducing gases and a variety of VOCs due to the bipolar nature of halide perovskite. VOCs are extremely volatile and accompanied by a pungent odor, and their emission can seriously pollute the environment and threaten human-being health. To meet different needs, A/B bit substitution and halogen or pseudohalogen doping were used to achieve the superior device sensing performance.

Summary and prospects As a recent research hotspot, halide perovskite sensitive materials with the advantages (*i.e.*, strong stability, good selectivity and low working temperature) are one of the effective options of gas sensitive materials. Halide perovskite sensitive materials are also developed from the simple original MAPbI₃ system to different systems. The corresponding applications of gas sensors were also enriched to detect oxidizing gases, reducing gases, and a variety of VOCs. This review summarized the recent research progress on halide perovskite gas sensors to provide a reference for halide perovskite gas sensors used in related fields. In the future research, we proposed 1) to further explore more perovskite (*i.e.*, double perovskite materials such as MA₂AgBiI₆, Cs₂AgBiI₆, Cu₂AgBiI₆, and perovskite-like materials such as AgBiI₄, CuBiI₄, *etc.*) materials, and expand their application in the detection of toxic, harmful gases and VOCs gases; 2) to grow more perovskite single crystal sensitive materials instead of halide perovskite polycrystalline sensitive materials, and develop more perovskite single crystal sensors with superior photoelectric properties and sensing properties; and 3) to use halide perovskite gas sensors with high precision, miniaturization, a low power consumption and low cost in medical detection (*i.e.*, human metabolites, neurotransmitters and various disease-related substances), thus achieving a deep cross-integration of medical and industrial fields.

Keywords halide perovskite; sensor; gas sensing property; sensing mechanism