文章编号：1007 - 4252(2021)02 - 0002 - 077

改性 $LaFeO_3$ 气敏材料的研究进展

徐　东，马宇翔，宋振林，邓宗明，张裕敏*
(云南大学 材料与能源学院，云南省微纳材料与技术重点实验室，昆明 650091)

摘要： 气敏传感器是检测目标气体的简易装置，是实现有毒有害气体快速检测和现代工业自动化控制的关键器件。气敏材料是气体传感器的关键部分，材料的微观结构和化学组分极大地影响其灵敏度、工作温度、响应时间、检测极限等，因此在气敏材料研究中通常通过掺杂、修饰和控制微结构等方式增强其性能。本文综合了近年来关于 $LaFeO_3$ 气敏材料研究的结果，综述了改性 $LaFeO_3$ 气敏材料的优越性和敏感机理，并对 $LaFeO_3$ 材料的发展方向做出展望。

关键词： $LaFeO_3$；气敏传感器；改性
中图分类号： X502　　**文献标志码：** A

Research progress of modified $LaFeO_3$ gas-sensing materials

XU Dong，MA Yu-xiang，SONG Zhen-lin，DENG Zong-ming，ZHANG Yu-min*
(School of Materials and energy，Yunnan University，Yunnan Key Laboratory of Micro-nano Materials and Technology，KunMing 650091，China)

Abstract: The gas sensor is a simple device to detect target gas，which is the key device to realize the rapid detection of toxic and harmful gases and the automatic control of modern industry. The critical part of gas sensors is the gas-sensing materials，whose microstructure and chemical composition greatly affect its sensitivity，working temperature，response time，detection limit，etc. Therefore，in the research of gas-sensing materials are usually enhanced by doping，modification or control of microstructure. In this paper，the research results of $LaFeO_3$ gas sensing materials in recent years are summarized，the advantages and sensitive mechanism of modified $LaFeO_3$ gas-sensing materials are reviewed，and the development direction of $LaFeO_3$ materials is prospected.

Key words: $LaFeO_3$；Gas sensors；Modification

收稿日期： 2021-03-17；　**修订日期：** 2021-03-29
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(No. 51562038)；云南省自然科学基金重点项目(No. 2018FY001-001)；云南省云岭学者奖励计划.
作者简介： 徐　东(1997-)，男，硕士，主要研究方向为传感材料与器件(E-mail：475396738@mail.ynu.edu.cn).
通信作者： 张裕敏(1988-)，女，博士，副教授，主要研究方向为纳米功能材料的研究及应用(E-mail：zhangyumin@ynu.edu.cn).

0 引言

在过去的 20 年中，随着人们对生活品质要求的提高，人们越来越关注生活环境对身体的影响。人类活动是空气污染的主要来源，对空气质量的密切监测关系到人类健康和福祉，使得气敏材料在这 20 年中取得了长足的进步。除了常见的金属氧化物、硫化物、氮化物材料，纳米碳基、铁氧体等材料也成为研究热点。而具有相对简单的结构和原子位置可调性的钙钛矿型氧化物更是让科研者们前赴后继。如图 1 所示，$LaFeO_3$ 是一种钙钛矿型的稀土半导体氧化物，具有 6 重配位数的铁阳离子被一个由氧负离子形成的八面体所包围，晶体的角由半径更大的镧阳离子占据，与周围氧负离子形成 12 的配位数。

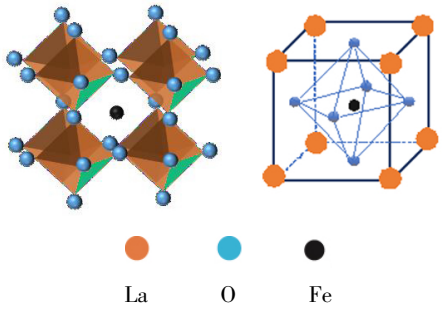

图 1 铁酸镧钙钛矿结构

Fig. 1 perovskite structure of lanthanum ferrite

$LaFeO_3$ 具有 p 型半导体的特征，稳定对称的正交晶体结构和化学组成。此外，丰富的氧空位和容纳阳离子的能力，使它具有良好的电学和氧化还原能力及协同性能。纯的钙钛矿结构性能往往不足以满足实际应用所要求的条件，通常通过掺杂、修饰和控制微结构来调整钙钛矿氧化物功能特性。

1 气敏响应及机理

从 1931 年布劳尔发现 CuO 的电导率会随着水蒸气的吸附而变化，到 1962 年日本的清山哲郎发现半导体氧化物薄膜出现气敏响应，并于这年发明了世上第一个气敏传感器以来，气敏传感器发展已经历半个多世纪。在这期间多种类型的材料均被发现具有气敏响应特性，如二元金属氧化物、三元金属氧化物、导电高分子材料等。但由于气敏材料组织结构复杂、被测气体繁多，且为了提高气敏响应加入了不同性质的掺杂剂、改变了微观结构等众多干扰因子的影响，使得目前对于传感器的敏感理论还没有统一的认可。对于电阻型传感器，现在可将其机理分为宏观机理及微观机理。宏观机理是指敏感材料与目标气体发生反应，致使材料的电阻发生变化。微观机理按导电方式分为表面电阻型、体电阻型和非电阻型。

表面电阻型传感器是目标气体在气敏材料的表面产生吸附、解吸现象，并与材料表面发生离子交换，使材料电导率发生改变从而实现检测。钙钛矿型的传感器大多属于 p 型半导体，对于此类传感器的基本机理是：遇到还原性气体，表面电阻降低，遇到氧化性气体表面电阻升高，n 型半导体与之相反。在较高的温度下，当 $LaFeO_3$ 暴露在空气中时，材料表面与氧分子发生化学吸附，从而获得 O_{2-}、O_{22-}、O^- 等吸附态氧离子，发生的基本反应如下[1]：

$$O_2(\text{gas}) \leftrightarrow O_2(\text{ads}) \quad (1)$$

$$O_2(\text{ads}) + e^- \leftrightarrow O_{2-}(\text{ads}) \quad (2)$$

$$O_{2-}(\text{ads}) + e^- \leftrightarrow 2O^-(\text{ads}) \quad (3)$$

$$O^-(\text{ads}) + e^- \leftrightarrow O_{2-}(\text{ads}) \quad (4)$$

由于 p 型半导体的多子是空穴，所以氧气将材料表面的电子捕获后，出现了空间耗尽层，载流子浓度增大使材料电阻率下降。与平带情况相比，是这些氧负离子与电子结合导致向上的能带弯曲，从而产生表面势垒，势垒的高度与表面氧负离子的种类和数目有关。当接触到具有还原性质的气体时，吸附态氧离子与还原性气体发生氧化还原反应，气体中的电子释放到 $LaFeO_3$ 表面，并与空穴结合，从而造成电阻上升。遇到氧化性气体时，$LaFeO_3$ 表面的电子转移给氧化性气体，表面空穴浓度增加，电阻下降，如图 2 所示[2]。

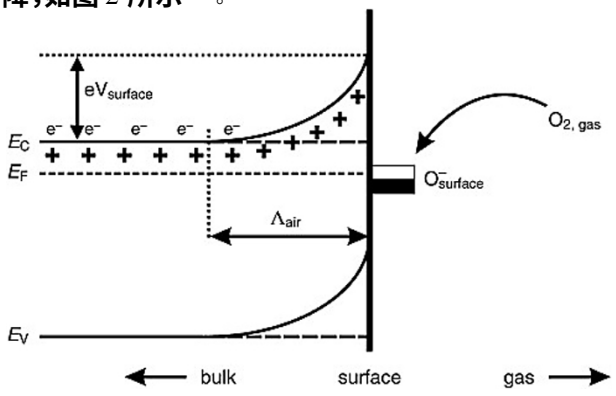

图 2 表面位置化学吸附带电物质后半导体的能带弯曲[2]

Fig. 2 Band bending of semiconductors after surface chemisorption of charged materials[2]

体电阻控制型传感器是通过改变材料结构，引入结构缺陷致使体电阻改变来实现检测。特别是钙钛矿材料，当掺杂有金属或非金属替换原来 A、B 或 X 位上的原子时，基体中难免会被引入缺陷，而这些缺陷是离子化的，相当于增加了空穴浓度。非电阻型传感器不是直接利用电阻的变化来测试气敏响应，而是利用气体会改变二极管、MOSFET 的 $C-V$ 特性曲线来实现检测。

2　$LaFeO_3$ 气敏材料

$LaFeO_3$ 是宽带隙的 p 型半导体材料，禁带宽度为 3.81 eV。$LaFeO_3$ 与二元金属氧化物相比，具有更丰富的组成元素，且组成元素可以被轻松调节而不影响它的稳定性，使其能够通过掺杂、修饰和控制细微结构提高性能，被认为是一种有前途的气敏材料。虽然 n 型半导体具有相对高的灵敏度，但在潮湿环境中或检测蒸汽气体时稳定性欠佳。p 型半导体与 n 型半导体的传感原理不同，p 型半导体是通过氧离子吸附产生空穴聚集改变电学性质，且具有较高的非化学计量常数和高化学亲和能[3]，使之克服了对干燥环境的依赖。Alharbi 等[4] 在 500 ℃ -900 ℃下制备了五种 $LaFeO_3$ 并在不同温度下测试了含氧混合气体，结果表明此传感器对干扰气体有很好的抗湿性和选择性。Ye 等[5] 采用静电纺丝法制备了 $LnFeO_3$(n=La，Nd，Sm) 米纤维，研究对丙酮的气敏性能，结果显示在相同的测试条件下，$La-Fe_2O_3$ 对 100 ppm 的丙酮响应和恢复时间均优于 $NdFeO_3$ 和 $SmFeO_3$，说明 La-O 结合能的高低影响气敏性能，结合能越大对气敏响应越低。Fan 等[6] 采用静电纺丝制备了 $LaFeO_3$ 和 Fe_2O_3 纳米带分别测试了 10 -200 ppm 的乙醇蒸汽，发现 $LaFeO_3$ 的最佳工作在 170 ℃，而 Fe_2O_3 最佳工作温度在 285 ℃，响应度分别是 8.9 和 4.9，且 $LaFeO_3$ 有良好的选择性。事实证明，$LaFeO_3$ 具有高的气体传感效率，为实际应用提供了有利的特性。

但单一相的 $LaFeO_3$ 也有很多不可忽视的缺点，这种传感器需要在较高的温度下工作，然而温度升高会导致目标气体与氧离子的结合减少，使灵敏度和恢复时间都大打折扣。同时较高的温度有利于晶粒的生长，这对气敏材料是非常不利的。其次，$LaFeO_3$ 受溶剂环境影响很大，这些问题导致这种材料没有在工业生产上得到重视。为了克服这些缺点，研究者们采用了掺杂、控制微结构、贵金属修饰等方法增强它的可应用性。

3　掺杂改性

在气-固反应中，固体表面的活性位点数量往往决定了传感器的性能。然而研究表明，$LaFeO_3$ 的氧空位含量很低，即使氧活性很低也会发生解离，主要原因是氧空位并不是 $LaFeO_3$ 天然存在的非化学计量缺陷[3]。通常在这种结构中氧空位的迁移率要远大于阳离子空位，如果要提高离子电导率，就需要将氧空位的浓度提高到非化学计量的浓度以上。通过阳离子掺杂取代 A、B 位在结构中诱导出高浓度的氧空位和阴离子掺杂制造氧空位是常用的两种方法[2]。掺杂剂与 $LaFeO_3$ 的作用机制可以从三方面考虑: ①掺杂剂作为催化剂起着催化表面反应进行的作用，掺杂剂吸附在 $LaFeO_3$ 表面提供了反应所需的活性位点和降低反应所需的活化能。它先与目标气体分子结合并活化，再通过溢出效应将活化后气体分子溢流到 $LaFeO_3$ 表层与氧负离子发生氧化还原反应，但掺杂剂本身的结构始终不发生改变[7]。②掺杂剂进入 $LaFeO_3$ 结构内部形成新的固溶体。由于钙钛矿结构的特殊性，掺杂原子可能会直接替代 A、B 原子位，当掺杂剂阳离子电荷小于被取代的阳离子，则它们充当受体中心，反之，充当供体中心; 如果掺杂原子进入晶格间隙，由于掺杂的原子半径稍大，会引起晶格畸变，进而导致晶体结构的变化[8]。根据半经验的容忍因子公式[9]

$$t=\frac{R_O+R_A}{\sqrt{2}(R_B+R_O)} \tag{5}$$

R_A、R_B、R_O 分别为相应离子的半径，当 t 在 0.77 -1.1 之间时，为钙钛矿结构; 当 $t<0.77$ 时，为铁钛矿结构; 当 $t>1.1$ 时，为方解石结构。③抑制晶粒生长。当基体中存在第二相，且平均畴尺寸与晶粒间距相当时，就会有效抑制晶粒的生长。

3.1　金属掺杂改性

根据容忍公式，在 A、B 位掺杂 Ca[10,11]、Mg[12]、Sr[13,14]、Co[15-17] 等碱金属可以满足钙钛矿结构的要求。掺杂金属元素对 $LaFeO_3$ 电阻的影响通常用电价补偿和氧空位补偿表示[18]。当电价补偿占主导

地位时，空穴增加，电阻变小；当氧空位补偿占主导地位时，电子浓度增加，电阻增大。但在实际的操作中，通常是混合补偿起主导作用。Fan 等[14]采用溶胶-凝胶法制备了 $La_{(1-x)}Sr_{(x)}FeO_3$ 纳米粉末，研究其对 CO_2 的传感特性。研究发现样品的电阻随 Sr^{2+} 掺杂量的增加呈现出先减小后增大的趋势。当 $x < 0.2$ 时电阻的减小来自以下两个方面：一方面是 La^{3+} 空位缺陷的电离：

$$V_{Lax} = V_{La}''' + 3h^{\circ} \quad (6)$$

另一方面是 Ca^{2+} 对 La^{3+} 的替换，也会产生空穴：

$$Ca_{Lax} = Ca_{La}' + h^{\circ} \quad (7)$$

由于二价元素的大量掺杂，产生的空穴远大于自身产生的空穴浓度，电价补偿占主导地位，这时导致导电性增加：

$$(La_{(1-x)3+}Sr_{x2+})(Fe_{(1-x)3+}Fe^{4+})O_3 \quad (8)$$

当 $x > 0.2$ 时，混合补偿开始起作用，氧空位补偿逐渐占据主导地位。A 位被锶离子占据后，Fe^{3+} 部分转化为 Fe^{4+} 以弥补电价失衡：

$$(La_{(1-x)3+}Sr_{x2+})Fe(O_{3-x/2x/2}) \quad (9)$$

Liu 等[12]采用溶胶-凝胶法制备了 Mg^{2+} 掺杂在 B 位的 $LaMg_xFe_{(1-x)}O_3$ 粉末，实验研究表明当 $x = 0.1$ 时，Mg^{2+} 抑制了晶粒尺寸的长大，在这时的电价补偿大于氧空位补偿，传感器对乙醇具有最好的响应和选择性，在最佳工作温度 220 ℃时对 200 ppm 乙醇响应度达到 135，远高于其他干扰气体。Bhargava 等[15]研究了纳米 Co 掺杂的 $LaFeO_3$ 对 CO 传感性能，在 175 ℃的最佳工作温度下对小于 100 ppm 的 CO 表现出极好的响应性和选择性。

3.2 无机非金属掺杂改性

除了金属元素掺杂外，通过掺杂 Cl[19-21]、N[22]等非金属元素占据氧位置，增加了氧的缺陷。引入的氧缺陷使晶格发生畸变，导致键长和键角的变化和电荷的重新分配，这些变化都将影响材料的气敏性能。以下三方面的变化使气敏性能得到改善：①由于引入的元素半径与氧原子不同；②引入的元素和铁离子也会成键，且键长、键能和键角不同于 FeO；③价态不同。Cao 等[19]采用溶胶-凝胶法制备 $LaFeO_{(3-x)}Cl_x$ 粉末，实验结果表明，氯的引入使晶格和晶粒尺寸都有所增加，但提高了传感器的性能。当 $x = 0.6$ 时，传感器的最佳工作温度为 136 ℃，对 79-200 ppm 的乙醇获得了最佳响应度。具有两方面的原因：①Fe-Cl 键部分取代了 Fe-O 键存在于晶格和表面上，而当氯原子占据吸附氧位置时，乙醇电子密度由 1.51 变为 0.65，这说明氯吸附剂更容易使乙醇从表面解吸，且氯原子可以从乙醇分子中获得更多的电子；②$LaFeO_3$ 阴离子为二价 O^{2-}，引入 Cl^- 后，因其为一价阴离子，为了达到电荷平衡而抑制材料中氧空位的生成，减少了上述的氧空位补偿使空穴浓度增加，从而减小电阻。金属和无机非金属掺杂 $LaFeO_3$ 的详细数据如下表 1 所示：

表 1 金属及金属氧化物详细数据

Table 1 Detailed data of metals and metal oxides

掺杂元素	基体材料	合成手段/形态	气体	浓度/ppm	工作温度/℃	灵敏度	响应/恢复时间/s	参考文献
Sr		溶胶凝胶/粉末	CO_2	2000	380	1.25	660/300	[14]
Mg	$LaFeO_3$	溶胶凝胶/粉末	乙醇	400	220	105	104/null	[12]
Co		溶胶凝胶/粉末	CO_2	200	175	4.2	95/75	[15]
Cl		溶胶凝胶/粉末	乙醇	200	136	90	9/5	[19]

4 修饰改性

除了掺杂金属或非金属取代体相结构中原有的原子外，在 $LaFeO_3$ 表面修饰改性也是提高气敏性能的一种手段。由于材料表面最先接触气体，表面催化剂的活性大小、分散度和颗粒的尺寸极大地影响传感器的性能，相对于体相掺杂，表面修饰的元素具有更多的表面活性点和更大的比表面积。在以前的研究当中通常使用贵金属及其氧化物修饰，如：Au[23,24]、Ag[25-28]、Pb[29,30]、AgO[1]等，在最近的一些研究中采用了碳材料修饰，如碳纳米管[31]、石墨烯[32]等。贵金属修饰的机理可以用电子机制和化

学过程解释[18]。电子机制把气敏性能的改善归咎于修饰颗粒周围形成的电子耗尽区和肖特基势垒高度的改变及电子传输通道宽度的改变,图 3(A) 所示。氧化状态的修饰粒子扮演着受体的角色,与还原气体反应后添加剂被还原,电子重新回到基体中。化学过程认为修饰粒子的高效解离催化能力是气敏响应增强的原因。如图 3(B) ①②所示,表示氧在原始表面缺陷处的离子吸附,然后扩散到 $LaFeO_3$ 表面,③根据反向溢出效应[33],氧分子停留在 $LaFeO_3$ 表面然后在修饰物解吸之前扩散到修饰物颗粒上。通过①②两个过程提高了氧离子的吸附率,增加了与目标气体的活性位点。

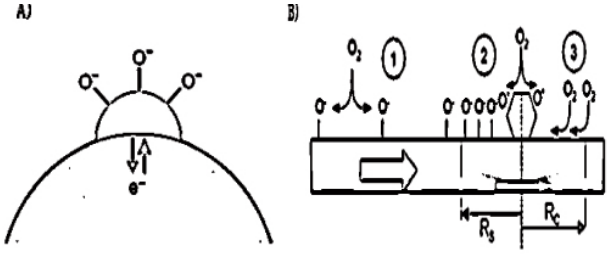

图 3　(A) 电子机理; (B) $LaFeO_3$ 表面暴露在 O_2 中时发生的主要过程的示意图[34,35]

Fig. 3 (A) The mechanism of electron; (B) Schematic diagram of the reaction of $LaFeO_3$ surface exposed to O_2

Hao 等[23]采用湿化学法制备了 Au 修饰的 $LaFeO_3$ 多孔微球,表征发现 Au 粒子均匀附着在微球表面。Au 的修饰改变了基体表面的电荷变化,使表面能垒高度降低,弥补了甲醛分子无法克服表面反应的活化; 同时 Au 粒子的存在加快了电子的传输速度[36]; 多孔结构也提供了更多的吸附位点和扩散通道。与纯 $LaFeO_3$ 相比,Au 修饰的多孔 $LaFeO_3$ 微球具有较高的响应速度、较好的选择性、较好的重现性和对甲醛的超快响应和恢复能力。Hao 等[37]采用水热法和浸渍法制备了 RuO_2 修饰的 $LaFeO_3$ 多孔微球,RuO_2 粒子均匀分布在微球表面。RuO_2 起到催化剂作用,加快了空气中的氧气转化为吸附氧的速度。Rong 等[38]采用微波辅助溶胶-凝胶法将 Ag 修饰到 Sn 掺杂的双钙钛矿 $LaFeO_3$ 中,对甲醇表现出了良好的响应性。Sn^{4+} 对 Fe^{3+} 的替位导致载流子浓度发生变化,同时 Ag 在表面的掺杂可以催化反应进行和引入电子缺陷。同时采用修饰和掺杂改性大大提高了氧的吸附和导电率,对 5 ppm 甲醇的响应是纯 $LaFeO_3$ 的 6 倍,达到 51. 94。石墨烯虽然不是金属材料,但它的禁带宽度为 0,有着与金属相似的性能。Thirumalairajan 等[32]采用水热法合成了 rGO 和 $LaFeO_3$,实验观察到 $LaFeO_3$ 呈微球状并均匀的分散在层片状的 rGO 上。rGO 较高的比表面积使其能更多产生的氧空位,增加了对 O_3 气体分子的吸附。细小的 $LaFeO_3$ 粉末与 rGO 接触后使颈沟宽度增大,载流子运输通道增加,加上片状 rGO 优异的导电性使传感器能在 100 ℃下对 80 ppd 的 O_3 做出快速响应。金属及其氧化物的详细数据如表 2 所示:

表 2　　金属及金属氧化物修饰详细数据

Table 2　　Detailed data of metals and metal oxides modification

修饰元素	基体材料	合成方法/形态	气体	浓度/ppm	工作温度/℃	灵敏度	响应/恢复时间/s	参考文献
Au		湿化学法/多孔球	甲醛	10	200	16. 1	2/9	[24]
Ag		溶胶凝胶/粉末	二甲苯	10	125	16. 76	68/36	[25]
Ag	$LaFeO_3$	溶胶凝胶/粉末	甲醇	5	99	51. 94	6/10	[38]
PdO		溶胶凝胶/粉末	丙酮	1	200	2. 1	4/2	[30]
AgO		火焰热解/多孔球	乙炔	100	200	60	324/282	[1]

5 控制微结构改性

气敏传感器的响应宏观上受两方面影响[39]：①气敏矩阵的物理化学参数，包括基体的成分、添加剂的类型、修饰物催化活性等；②气敏矩阵的几何参数，包括基体粒径、聚集度、膜厚度、孔隙率及大小等。掺杂和修饰方法需要通过添加其他元素来改善气敏材料的性能，是改变传感器的化学参数；控制微结构改性是通过改变 $LaFeO_3$ 的晶粒微观形态、内部结构和构建异质结来增强气敏材料的性能，是改变传感器的物理参数。

5.1 控制晶粒微观形态改性

气敏响应依赖于传感材料的表面效应，表面晶粒的大小和形状对吸附气体分子的数量和种类都有着深远的影响。许多研究表明[40-44]，当敏感材料的尺度低到等于或小于空间电荷层两倍时会出现纳米材料的小尺寸效应，传感器的响应会得到显著提高。Xu 等[45]人提出了一种晶粒效应尺寸模型，解释了传感器性能的改善是由空间电荷层（L）和晶粒尺寸（D）大小有关。它们之间存在三种关系：①$D >> 2L$ 时，体系的导电率与肖特基势垒有关，与表面获得的电荷无关；②$D \geqslant 2L$ 时，颗粒与颗粒接触的部分形成一个导电通道，通道越大导电率越高；③$D < 2L$ 时，晶体中几乎没有可自由移动的载流子，晶粒与晶粒间的费米能级相等，形成平带。晶间电荷的传输没有势垒的阻碍，即使表面有少量的电荷变化也会使电导率发生较大变化。此时，晶粒的尺寸能使传感器得到最大的响应。颗粒尺寸效应的示意性模型如图 4 所示：

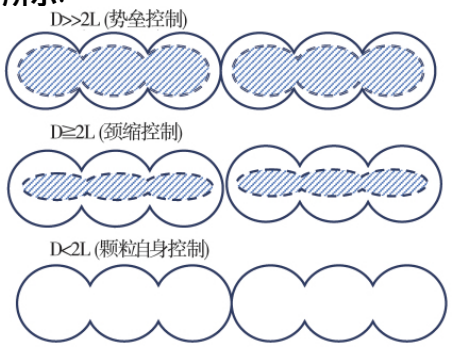

图 4 颗粒尺寸效应的示意性模型（阴影部分为核心区（低阻），无阴影部分为空间电荷区（高阻））

Fig. 4 Schematic model of particle size effect (the shaded part is the core area (low resistance), and the unshadowed part is the space charge area (high resistance))

Li 等[46]采用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备了不同粒径的 $LaFeO_3$ 纳米颗粒，根据 X 射线衍射图谱，用谢乐公式计算出了粒径（D）分布从 15-350 nm 不等：

$$D=\frac{0.89\lambda}{\beta\mathrm{COS}\theta} \tag{10}$$

其中 D 为晶粒尺寸，nm；λ 为 X 射线特征波长，0.15 nm；θ 为衍射角（布拉格角）；β 为积分半高宽度，rad。研究发现当 D 小于 95 nm 时，晶粒的尺寸对气体的响应有极大的影响，随晶粒的尺寸减小，响应增强；而粒径在 95-350 nm 最佳响应不再随晶粒的变化而变化，而是跟随目标气体浓度变化，体现出了完美的晶粒尺寸效应。

虽然减小晶粒尺寸能增加气敏响应，但晶粒尺寸并不好控制，一味的减小晶粒尺度不太可能实现，所以研究者们制备出了 $LaFeO_3$ 各种纳米尺度的形态，如：纳米纤维[47,48]、纳米球[27,49,50]、纳米管[51]等，与纳米粒子相比，这些形态的 $LaFeO_3$ 拥有更高的长径和比表面积。Song 等[47]以棉花为模板制备多孔中空纤维，内径在 4-10 nm 间。多孔的壁面和中空的纤维增加了活性表面积更利于气体扩散，是提高 $LaFeO_3$ 纤维对 CO 气体响应的关键因素。Wang 等[49]采用无模板水热法制备核壳状的 $LaFeO_3$ 微球。分析得出，薄的壳层具有良好的透气性，另外，壳内外较大的表面积是传感器具有良好性能的根本原因。

5.2 微结构改性

在纳米材料结构工程中，不仅要考虑晶粒的尺寸，更应该考虑团聚体的大小及孔隙度。通常在材料制备过程中基体会形成团聚体和多孔结构，而晶粒越小则形成的团聚体越紧实，使孔隙率下降，小尺寸晶粒反而成为了一个劣势。在实现比表面积最大化与建立稳定多孔网络间存在一个矛盾，一方面为了得到最大化的比表面积，尽可能多的活性位点，要使微粒松散排列。另一方面，纳米结构工程要求颗粒与颗粒或颗粒与团聚体要在一定程度上互连，以实现电子传输，这就要求在制备中煅烧材料以获得稳定网络结构，因此在这两者间取得一个最优值将极大改善气敏性能。膜厚度在微结构调控中也是研究对象，根据膜的厚度可分为薄膜和厚膜，薄膜可以采用射频磁控溅射法[52]、牺牲模板法[53]等方法沉积在平板上；厚膜是采用水热法[54]、共沉淀法[55]等合成方法通过丝网印刷技术或旋涂法涂覆在 Al_2O_3

上。Cao 等[56] 采用凝胶-凝胶法制备 $LaFO_3$ 颗粒,并制备不同层数的厚膜传感器。实验发现只有一个敏感层的传感器电阻最高,并且随着层数的增加而减少,电阻减小的宏观原因是随着层数的增加,载流子通道增多; 微观原因是活化能减少,小极子跳跃激活能降低。气体响应的增强是因为厚膜增加了气体扩散的平均自由程,使气体分子在内部与敏感材料的接触更频繁。

5.3　构建异质结

通过大量的研究表明,将两种及两种以上具有不同功函数的半导体微粒在纳米尺度上相结合,形成性能互补的异质结,及产生大于两种性能之和的协同效应,能明显提高气敏元件的性能。当不同的氧化物相接触,界面上的费米能级会随着能带弯曲而平衡,从而使载流子发生转移并使电子耗尽区域形成[57] ,如图 5 所示。在电子耗尽区一侧,剩余自由电子数较少,那么剩余电子可以与材料的吸附氧完全结合,使之完全耗尽,当氧离子与气体再发生表面反应,就会造成更大的电阻起伏。

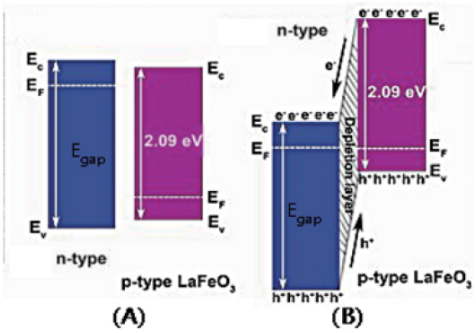

图 5　(A) p 型 $LaFeO_3$ 和 n 型复合物能带结构(B) p-n 异质结在两侧形成耗尽层[58]

Fig. 5 (A) is a p-type LaFeO3 and n-type complex energy band structure (B) is a pmurn heterojunction on both sides to form a depletion layer[58]

Zhou 等[58] 采用水热共沉淀法将 n 型 α-FeO_3 纳米粒子组装到 p 型 $LeFeO_3$ 基体上,组成具有异质结的空心纳米结构,多孔壳层的形成和内部丰富的通道使气体在扩散过程中不受阻碍。$LaFeO_3$ 和 α-Fe_2O_3 共组装形成的纳米梯度异质结,通过能带的弯曲使功函数较高一侧的半导体电子流向低的一侧[59] ,即 p 型的 $LaFeO_3$ 可以得到 α-Fe_2O_3 的电子,由于空穴和电子流向相反,从而在晶界上形成了额外的耗尽层,从而提高了电子在晶界上的迁移。Zhang 等[60] 采用溶胶-凝胶法将窄带隙的 $LaFeO_3$ 与宽带隙的 SnO_2 复合成具有异质结结构的传感器测试 CO_2 气敏性能。对 CO_2 响应度的提高归因于样品表面的吸附水产生的-OH 与 CO_2 反应生成羟基碳酸盐,生成的产物改变界面平衡,导致势垒增加,界面处的电子被释放,在内建电场作用下使 SnO_2 电子浓度增加[61] 。Zhang 等[62] 制备了硼掺杂的石墨烯量子点与 Ag-$LaFeO_3$ 复合形成的 p-p 异质结。与 p-n 型异质结不同,p-p 异质结与氧分子结合后会形成更多载流子,使电阻降低; 在与还原性气体结合后电阻上升。p 型的石墨烯量子点具有的超高导电性降低了传感器在空气中的电阻,加大了传感器与苯反应前后的电阻差。活性催化剂银的加入有利于苯的分解,加速了反应进程。同时分子印迹技术的使用,极大的提高了传感器的选择性,这几方面的原因是 p-p 型传感器具有良好性能的关键。控制微结构改性详细数据如表 3 所示:

表 3　控制微结构改性详细数据

Table 3　Detailed data of controlled microstructure modification

掺杂元素	基体材料	合成手段/形态	气体	浓度/ppm	工作温度/℃	灵敏度	响应/恢复时间/s	参考文献
		生物模板/纤维	CO	200	250	64	null/null	[47]
		水热法/球形	丙酮	100	225	25.5	14.2/7.2	[49]
null		静电纺丝/纤维	SO_2	4	250	160	180/500	[48]
	$LaFeO_3$	两步法/纳米管	Cl_2	20	室温	10	40/115	[51]
α-Fe_2O_3		水热法/空心球	乙醇	100	240	10.1	1/5	[58]
SnO_2		溶胶凝胶/粉末	CO_2	4000	250	2.72	18/null	[60]
石墨烯		微波化学合成	苯	1	65	17.5	32/64	[62]

6 结论与展望

随着计算机计算能力和机器学习能力的快速提高,对新型传感器材料的需求也日益高涨。本文综述了传感器材料改性的一些基本方法,但这还远远不够,现在的传感器仅仅局限于对某一种或某一些气体可以精确识别,但随着工业化的发展,人类需要更高集成度和更小型化的传感器。这不仅依赖于高速的信息处理能力,还需要传感器和传感器材料合理设计的支持。虽然当前的研究已取得长足进步,但仍面临很多挑战:①高性能的传感器可重复性较低。因为即使是单相的传感器也可能涉及多种传感机理,受到多种因素的影响,并且各个影响因素之间需要良好的协调性。比如:气体与表面的强烈反应可以提高灵敏度,但延长了恢复时间;较高温度会加快恢复速度,但影响气体吸附和晶体构象等。②在复杂气体环境中选择性不佳。现在很多传感器的测试都需要在清洁空气或惰性气体环境进行,受环境的影响较大,开发对干扰气体无感的传感器仍具有挑战性。③传感器与数据处理器的小型化。④溶剂环境中的不适用。为了使钙钛矿型的传感器更加完善,我认为未来从以下方面展开研究:①除了常规的掺杂、修饰和微结构改性外,可以采用先进的多场耦合方法将传感器的灵敏度扩展到 ppd 甚至 ppt 级别,如紫外光照射等;②建立气体数据库,在测试到相关气体后能快速同步到数据库,进行精确识别;③对传感器表面气体的流动行为研究,进而设计合适的腔体结构可能会改善气敏性能;④研究柔性气敏传感器并与可穿戴设备灵活结合具有很好的前景。

参考文献:

[1] Sukee A, Alharbi A A, Staerz A, et al. Effect of AgO loading on flame-made $LaFeO_3$ p-type semiconductor nanoparticles to acetylene sensing [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2020, 312(11): 127990.

[2] Franke M E, Koplin T J, Simon U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter? [J]. Small, 2006, 2(1): 36-50.

[3] Bulemo P M, Kim I D. Recent advances in ABO_3 perovskites: their gas-sensing performance as resistive-type gas sensors [J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2020, 57(1): 24-39.

[4] Alharbi A A, Sackmann A, Weimar U, et al. A highly selective sensor to acetylene and ethylene based on $LaFeO_3$ [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2020, 303(9): 127204.

[5] Tong Y X, Zhang Y, Jiang B, et al. Effect of Lanthanides on Acetone Sensing Properties of $LnFeO_3$ Nanofibers (Ln = La, Nd, and Sm) [J]. IEEE Sensors Journal, 2017, 17(8): 2404-2410.

[6] Fan H T, Zhang T, Xu X J, et al. Fabrication of N-type Fe_2O_3 and P-type $LaFeO_3$ nanobelts by electrospinning and determination of gas-sensing properties [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2011, 153(1): 83-88.

[7] Cabot A, Arbiol J, Morante J R, et al. Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO_2 sol-gel nanocrystals for gas sensors [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2000, 70(1-3): 87-100.

[8] Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review [J]. Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials, 2018, 229: 206-217.

[9] Goldschmidt V M. Die Gesetze der Krystallochemie [J]. Naturwissenschaften, 1926, 14(21): 477-485.

[10] Palimar S, Kaushik S D, Siruguri V, et al. Investigation of Ca substitution on the gas sensing potential of $LaFeO_3$ nanoparticles towards low concentration SO_2 gas [J]. Dalton Transactions, 2016, 45(34): 13547-13555.

[11] Shi C M, Qin H W, Zhao M, et al. Investigation on electrical transport, CO sensing characteristics and mechanism for nanocrystalline $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ sensors [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2014, 190: 25-31.

[12] Liu X, Cheng B, Hu J F, et al. Semiconducting gas sensor for ethanol based on $LaMg_xFe_{1-x}O_3$ nanocrystals [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2008, 129(1): 53-58.

[13] Cyza A, Cieniek L, Moskalewicz T, et al. The Effect of Strontium Doping on $LaFeO_3$ Thin Films Deposited by the PLD Method [J]. Catalysts, 2020, 10(9): 954.

[14] Fan K, Qin H W, Wang L, et al. CO_2 gas sensors based on $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ nanocrystalline powders [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2013, 177: 265-269.

[15] Bhargav K K, Ram S, Labhsetwar N, et al. Correlation of carbon monoxide sensing and catalytic activity of pure and cation doped lanthanum iron oxide nano-crystals [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015, 206: 389-398.

[16] Ma L, Ma S Y, Qiang Z, et al. Preparation of Co-doped $LaFeO_3$ nanofibers with enhanced acetic acid sensing properties [J]. Materials Letters, 2017, 200: 47-50.

[17] Tasaki T, Takase S, Shimizu Y. Impedancemetric acetylene gas sensing properties of Sm-Fe-based perovskite-type oxide-based thick-film device [J]. Sensors and Ac-

tuators B-Chemical, 2013, 187: 128-34.

[18] Wang C X, Yin L W, Zhang L Y, et al. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors [J]. Sensors, 2010, 10(3): 2088-2106.

[19] Cao E S, Wang H H, Wang X F, et al. Enhanced ethanol sensing performance for chlorine doped nanocrystalline $LaFeO_3$-delta powders by citric sol-gel method [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2017, 251: 885-893.

[20] Zhu Y L, Lin Q, Wang Z B, et al. Chlorine-anion doping induced multi-factor optimization in perovskties for boosting intrinsic oxygen evolution [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 52: 115-120.

[21] Zhang J, Cui Y X, Jia L C, et al. Engineering anion defect in $LaFeO_{2.85}C_{l0.15}$ perovskite for boosting oxygen evolution reaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(44): 24077-24085.

[22] Xu X X, Wang R, Sun X Q, et al. Layered Perovskite Compound $NaLaTiO_4$ Modified by Nitrogen Doping as a Visible Light Active Photocatalyst for Water Splitting [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(17): 9889-9898.

[23] Hao P, Song P, Yang Z X, et al. Porous $LaFeO_3$ microspheres decorated with Au nanoparticles for superior formaldehyde gas-sensing performances [J]. Journal of Materials Science - Materials in Electronics, 2020, 31(6): 4632-4641.

[24] Cao E S, Wu A T, Wang H H, et al. Enhanced Ethanol Sensing Performance of Au and Cl Comodified $LaFeO_3$ Nanoparticles [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(3): 1541-1551.

[25] Chen M P, Zhang Y M, Zhang J, et al. Facile lotus-leaf-templated synthesis and enhanced xylene gas sensing properties of Ag-$LaFeO_3$ nanoparticles [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(23): 6138-6145.

[26] Zhang Y M, Lin Y T, Chen J L, et al. A high sensitivity gas sensor for formaldehyde based on silver doped lanthanum ferrite [J]. Sensors and Actuators B - Chemical, 2014, 190: 171-176.

[27] Zhang Y M, Zhang J, Zhao J H, et al. Ag-$LaFeO_3$ fibers, spheres, and cages for ultrasensitive detection of formaldehyde at low operating temperatures [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(10): 6973-6980.

[28] Rong Q, Zhang Y M, Hu J C, et al. Design of ultrasensitive Ag-$LaFeO_3$ methanol gas sensor based on quasi molecular imprinting technology [J]. Scientific Reports - UK, 2018, 8(12): 14220.

[29] Zhang H, Qin H W, Cheng B, et al. Pd: $LaFe_{0.9}Mg_{0.1}O_3$: Planar type acetone sensor with high sensitivity [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 96: 91-98.

[30] Wang X F, Qin H W, Pei J L, et al. Sensing performances to low concentration acetone for palladium doped $LaFeO_3$ sensors [J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(7): 704-710.

[31] Rong Q, Li K J, Wang C, et al. Enhanced performance of an acetone gas sensor based on Ag-$LaFeO_3$ molecular imprinted polymers and carbon nanotubes composite [J]. Nanotechnology, 2020, 31(40): 405701.

[32] Thirumalairajan S, Girija K, Mastelaro V R, et al. Enhanced ultrasensitive detection of ozone gas using reduced graphene oxide-incorporated $LaFeO_3$ nanospheres for environmental remediation process [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2020, 31(11): 8933-8945.

[33] Henry C R, Chapon C, Duriez C. Precursor state in the chemisorption of CO on supported palladium clusters [J]. Journal of Chemical Physics, 1991, 95(1): 700-705.

[34] Kolmakov A, Klenov D O, Lilach Y, et al. Enhanced gas sensing by individual SnO_2 nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles [J]. Nano Letters, 2005, 5(4): 667-673.

[35] Ruiz A M, Cornet A, Shimanoe K, et al. Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO_2 nanocrystals obtained from hydrothermal treatments [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 108(1-2): 34-40.

[36] Meng F L, Zheng H X, Sun Y F, et al. Trimethylamine Sensors Based on Au-Modified Hierarchical Porous Single-Crystalline ZnO Nanosheets [J]. Sensors, 2017, 17(7): 1478.

[37] Hao P, Song P, Yang Z X, et al. Synthesis of novel $RuO_2/LaFeO_3$ porous microspheres its gas sensing performances towards triethylamine [J]. Journal of Alloys and Compdounds, 2019, 806: 960-967.

[38] Rong Q, Zhang Y M, Hu J C, et al. A double perovskite $LaFe_{1-x}Sn_xO_3$ nanocomposite modified by Ag for fast and accurate methanol detection [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 132: 111006.

[39] Korotcenkov G. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 107(1): 209-232.

[40] Punginsang M, Wisitsoraat A, Tuantranont A, et al. Ultrafine Bi_2WO_6 nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis for selective acetone gas-sensing [J]. Materials Sci-

ence in Semiconductor Processing, 2019, 90: 263-275.

[41] Kaur M, Gupta S K, Betty C A, et al. Detection of reducing gases by SnO_2 thin films: an impedance spectroscopy study [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2005, 107(1): 360-365.

[42] Wang X Y, Xia M Z, Li H, et al. Preparation of transparent amorphous $ZnSnO_3$ cubic nanoparticles and light-induced homostructures: Application in UV sensor and room-temperature gas sensor [J]. Applied Surface Science, 2019, 493: 862-872.

[43] Gildo-Ortiz L, Reyes-Gomez J, Flores-Alvarez J M, et al. Synthesis, characterization and sensitivity tests of perovskite-type $LaFeO_3$ nanoparticles in CO and propane atmospheres [J]. Ceramics International, 2016, 42(16): 18821-18827.

[44] Chu X F, Zhou S M, Zhang W B, et al. Gas Sensing Behavior of Nano-$LaFeO_3$ Thick Films Prepared Through Microwave Heating Method [J]. Sensor Letters, 2010, 8(4): 591-595.

[45] Xu C N, Tamaki J, Miura N, et al. Grain-size effects on gas sensitivity of porous SNO_2-based elements [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 1991, 3(2): 147-155.

[46] Li K Y, Wang D J, Wu F Q, et al. Surface electronic states and photovoltage gas-sensitive characters of nanocrystalline $LaFeO_3$ [J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64(3): 269-272.

[47] Song P, Wang Q, Zhang Z, et al. Synthesis and gas sensing properties of biomorphic $LaFeO_3$ hollow fibers templated from cotton [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2010, 147(1): 248-254.

[48] Queralto A, Graf D, Frohnhoven R, et al. $LaFeO_3$ Nanofibers for High Detection of Sulfur-Containing Gases [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(6): 6023-6032.

[49] Wang B Q, Yu Q, Zhang S F, et al. Gas sensing with yolk-shell $LaFeO_3$ microspheres prepared by facile hydrothermal synthesis [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2018, 258: 1215-1222.

[50] Zhang H H, Song P, Han D, et al. Synthesis and formaldehyde sensing performance of $LaFeO_3$ hollow nanospheres [J]. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, 2014, 63: 21-26.

[51] Wang D, Chu X F, Gong M L. Single-crystalline $LaFeO_3$ nanotubes with rough tube walls: synthesis and gas-sensing properties [J]. Nanotechnology, 2006, 17(21): 5501-5505.

[52] Thirumalairajan S, Girija K, Mastelaro V R, et al. Surface Morphology-Dependent Room-Temperature $LaFeO_3$ Nanostructure Thin Films as Selective NO_2 Gas Sensor Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(16): 13917-13927.

[53] Dai Z F, Lee C S, Kim B Y, et al. Honeycomb-like Periodic Porous $LaFeO_3$ Thin Film Chemiresistors with Enhanced Gas-Sensing Performances [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(18): 16217-16226.

[54] Xiao H X, Xue C, Song P, et al. Preparation of porous $LaFeO_3$ microspheres and their gas-sensing property [J]. Applied Surface Science, 2015, 337: 65-71.

[55] Murade P A, Sangawar V S, Chaudhari G N, et al. Acetone gas-sensing performance of Sr-doped nanostructured $LaFeO_3$ semiconductor prepared by citrate sol-gel route [J]. Current Applied Physics, 2011, 11(3): 451-456.

[56] Cao E S, Chu Z W, Wang H H, et al. Effect of film thickness on the electrical and ethanol sensing characteristics of $LaFeO_3$ nanoparticle-based thick film sensors [J]. Ceramics International, 2018, 44(6): 7180-7185.

[57] Li T M, Zeng W, Wang Z C. Quasi-one-dimensional metal-oxide-based heterostructural gas-sensing materials: A review [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015, 221: 1570-1585.

[58] Zhou T T, Zhang T, Zhang R, et al. Constructing p-n heterostructures for efficient structure-driven ethanol sensing performance [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2018, 255: 745-753.

[59] Dai Z F, Dai H, Zhou Y, et al. Monodispersed Nb_2O_5 Microspheres: Facile Synthesis, Air/Water Interfacial Self-Assembly, Nb_2O_5-Based Composite Films, and Their Selective NO_2 Sensing [J]. Advanced Materials Interfaces, 2015, 2(11): 1500167.

[60] Zhang W, Xie C S, Zhang G Z, et al. Porous $LaFeO_3$/SnO_2 nanocomposite film for CO_2 detection with high sensitivity [J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 186: 228-236.

[61] Sadaoka Y. NASICON based CO_2 gas sensor with an auxiliary electrode composed of $LiCO_3$-metal oxide mixtures [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2007, 121(1): 194-199.

[62] Zhang Y M, Rong Q, Zhao J H, et al. Boron-doped graphene quantum dot/Ag-$LaFeO_3$ p-p heterojunctions for sensitive and selective benzene detection [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(26): 12647-12653.