

## Revisão dos desenvolvimentos recentes em nanofibras de SnO<sub>2</sub> para aplicação em sensores de gás

E. P. Nascimento<sup>1,2</sup>, H. C. T. Firmino<sup>1,2</sup>, A. M. C. Santos<sup>1,2</sup>, R. R. Menezes<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, 58429-900, Campina Grande, PB

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Bodocongó, 58429-900, Campina Grande, PB

(Recebido em 28/05/2018; revisado em 11/07/2018; aceito em 01/08/2018)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

O SnO<sub>2</sub> tem sido bastante investigado e preparado na forma de nanofibras para aplicação na detecção de uma grande diversidade de gases. Neste sentido, este trabalho apresenta uma revisão de literatura das pesquisas publicadas nos últimos cinco anos referentes à síntese e utilização de nanofibras de SnO<sub>2</sub> sólidas e ocas puras ou modificadas com aditivos no sensoriamento de gases. Para isto, foram coletados artigos recentes que abordam a preparação de sensores de nanofibras eletrofiadas de SnO<sub>2</sub> não dopado e dopado, modificado com aditivos ou de nanocompósitos SnO<sub>2</sub>-óxido metálico. Observou-se que o desenvolvimento de diferentes morfologias (nanofibras sólidas, ocas e hierárquicas) e a utilização de uma larga variedade de aditivos, que variam tanto na quantidade utilizada como na forma que estão presentes/inseridos nas nanofibras SnO<sub>2</sub>, têm sido as estratégias das pesquisas mundiais para melhorar as propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub>. As fibras sólidas são produzidas em diâmetros que variam de 30 a 250 nm, enquanto que as fibras ocas apresentam diâmetros entre 80 e 750 nm. Os aditivos que têm produzido melhor otimização da resposta sensora de nanofibras de SnO<sub>2</sub> são: o ZnO, CuO e Au. Estes aditivos estão presentes principalmente como modificadores superficiais ou formando nanocompósitos com o SnO<sub>2</sub>. As nanofibras vêm se mostrando a nova fronteira para o desenvolvimento de sensores de SnO<sub>2</sub>.

**Palavras-chave:** SnO<sub>2</sub>; nanofibras sólidas; nanofibras ocas; sensores de gás; resposta sensora.

### Abstract:

SnO<sub>2</sub> has been extensively investigated and prepared as nanofibers for application in the detection of a wide range of gases. In this sense, this work presents a literature review of the researches published in the last five years regarding the synthesis of pure and additive modified solid and hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers and their use in gas sensing. In order to do this, we have collected recent articles covering the preparation of sensors from undoped and doped SnO<sub>2</sub>, additive-modified or SnO<sub>2</sub>-metallic oxide composite electrospun nanofibers. It has been observed that the development of different morphologies (solid, hollow, and heterostructured nanofibers) and the use of a large variety of additives, varying both in the amount used and in the form that are present/inserted in SnO<sub>2</sub> nanofibers, have been the strategies of worldwide research to improve the sensing properties of SnO<sub>2</sub>. Solid fibers are produced in diameters ranging from 30 to 250 nm, while hollow fibers have diameters between 80 and 750 nm. The additives that have been producing better optimization of the SnO<sub>2</sub> nanofibers' sensing response are: ZnO, CuO, and Au. These additives are present mainly as surface modifiers or forming nanocomposites with SnO<sub>2</sub>.

**Keywords:** SnO<sub>2</sub>; solid nanofibers; hollow nanofibers, gas sensors, sensor response.

## 1. Introdução

A síntese de nanomateriais de óxidos metálicos semicondutores com tamanhos e formas controladas é um área que tem sido bastante investigada nos últimos anos, e isso se deve à dependência das propriedades físicas, químicas, eletrônicas, ópticas e catalíticas com relação ao tamanho e a forma destes materiais [1-7]. Entre os óxidos metálicos semicondutores, nanomateriais de dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) têm recebido especial atenção por conta da diversidade de

aplicações deste material [8], das suas propriedades ópticas e elétricas superiores e da sua elevada estabilidade química e térmica [6, 9-12].

O SnO<sub>2</sub> é um óxido metálico semicondutor do tipo n, com gap de energia direto de ~3,6 eV (300 K) [9, 10], cuja condutividade depende da concentração de íons de oxigênio adsorvidos na sua superfície [6]. Dentre os óxidos metálicos semicondutores aplicados no sensoriamento de gases, o SnO<sub>2</sub>

\*E-mail: emanuelueb@gmail.com (E. P. Nascimento)

é o mais utilizado [13] e isto se deve à grande diversidade de gases aos quais este material tem sensibilidade, além de suas propriedades elétricas e do baixo custo produtivo [9, 11, 12].

Existe um grande interesse em fabricar dispositivos sensores a partir do SnO<sub>2</sub> nanoestruturado, uma vez que, em escala nanométrica, a área superficial específica deste material é aumentada e, conseqüentemente, o número de sítios ativos para adsorção de moléculas gasosas pode ser incrementado [14]. Neste sentido, diversas morfologias nanoestruturadas de SnO<sub>2</sub> têm sido investigadas para a aplicação em sensores de gás, tais como nanopartículas [15-18], nanoesferas [19-22], nanotubos [23-25], nanofios [26, 27], nanocintos [28-31], nanofibras [9, 32-34], nanofolhas [35, 36], entre outras. Dentre estas nanoestruturas, as nanofibras são particularmente interessantes para aplicação em sensores de gás, pois possuem um morfologia direcional que facilita o transporte dos portadores de carga [37, 38] e uma elevada área superficial por volume de material que possibilita um melhor contato com moléculas gasosas [9, 39], que são responsáveis pela condutividade superficial deste material [40]. Além disso, nanofibras são contínuas, o que lhes confere uma elevada resistência axial e ao mesmo tempo uma flexibilidade elevada [41]. Estas podem ser fabricadas com distintas morfologias por meio do controle das condições de processo, podendo ser produzidas nanofibras ocas, preenchidas, lisas, rugosas, particuladas, entre outras [42].

A morfologia das nanofibras de óxidos cerâmicas depende fortemente do método de síntese utilizado. Por outro lado, vários métodos de preparação de nanofibras cerâmicas têm sido reportados na literatura, como por exemplo a eletrofiação [32-34], fiação por eletro-sopro (EBS) [3, 43], fiação centrifugal [44], laser spinning [45] e, mais recentemente, fiação por sopro em solução [46-48]. A técnica de eletrofiação se destaca das demais em virtude da sua versatilidade para a preparação de nanofibras de uma grande variedade de materiais, o maior controle sobre o diâmetro, a morfologia e estrutura das fibras, a facilidade de modificação através da adição de substâncias à solução inicial [49], entre outras. A eletrofiação é o método mais utilizado na preparação de nanofibras de SnO<sub>2</sub>, como mostram a grande diversidade de trabalhos publicados na literatura [4, 9, 10, 25, 32-34], obtendo-se com sucesso nanofibras com morfologias controladas e diâmetros médios variando de 10 nm até alguns microns [49].

Além do controle sobre a morfologia e as dimensões das partículas de SnO<sub>2</sub>, existem outras formas de melhorar as propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub> como a dopagem, a adição de nanocatalizadores na superfície, geralmente nanopartículas de metais nobres, e também a preparação de nanocompósitos [10, 21, 34, 50, 51]. Em geral, a adição de outros elementos à nanofibra de SnO<sub>2</sub> melhora as propriedades sensoras principalmente por meio de dois mecanismos: pela introdução de subníveis energéticos dentro do espaçamento entre bandas de energia [52], facilitando as transições eletrônicas e levando

a um aumento da condutividade ou pela ação catalizadora do aditivo, facilitando as reações entre o oxigênio adsorvido na superfície e as moléculas do gás alvo, levando a uma maior resposta sensora [53, 54].

Assim, observa-se a realização de um grande número de estudos e pesquisas voltadas para o desenvolvimento de sistemas sensores a base de SnO<sub>2</sub> nos últimos anos. Desta maneira, visando revisar esses trabalhos e fazer um levantamento do estado da arte dos conhecimentos gerados nessas pesquisas, este trabalho apresenta uma revisão de literatura das pesquisas publicadas nos últimos anos referentes à síntese de nanofibras de SnO<sub>2</sub> utilizando eletrofiação e o seu uso no sensoriamento de gases. Os principais tópicos discutidos envolverão: uma abordagem sobre a técnica de eletrofiação e a obtenção de materiais nanofibrosos de SnO<sub>2</sub> utilizando a eletrofiação recentemente; uma discussão sobre o mecanismo de detecção de gases pelo SnO<sub>2</sub>; e o desenvolvimento de sensores de nanofibras sólidas e oca de SnO<sub>2</sub>.

### Eletrofiação

A eletrofiação é um processo de produção de micro e nanofibras uniformes e longas de vários materiais poliméricos e cerâmicos [42, 49]. Por meio deste método fibras com diferentes morfologias podem ser obtidas através do controle das condições do processo [42]. Assim, podem ser obtidas, por exemplo, fibras porosas [55, 56], multicamadas [37, 38, 57], core-shell [58], na forma de fitas [59], hierárquicas [60-62], tubulares [9, 63], entre outras. As fibras produzidas, além de possuírem pequeno diâmetro (Tabela I), apresentam área superficial elevada (dezenas a centenas de m<sup>2</sup>/g), alta porosidade e tamanho de poros pequenos [64]. A Tabela I apresenta a morfologia de fibras de SnO<sub>2</sub> e compósitos SnO<sub>2</sub>-óxido cerâmico obtidas por eletrofiação e os respectivos diâmetros médios.

A Figura I apresenta um esquema típico do processo de fiação por eletrofiação, o qual contém basicamente uma seringa com a solução, uma fonte de alta tensão e um coletor aterrado. Durante a formação de fibras por eletrofiação, uma solução polimérica ou híbrida (polimérica/cerâmica) mantida em um tubo capilar por meio de sua própria tensão superficial é eletricamente carregada e estirada (elongada) pela força de um campo elétrico aplicado [65, 66]. Quanto maior a intensidade desse campo, maior é a intensidade do estiramento [49]. Devido ao carregamento, na extremidade do bico de fiação forma-se uma gota com formato cônico [67], denominada de cone de Taylor. Quando a força do campo elétrico supera a tensão superficial da solução polimérica, um jato é expelido do cone e, dada a interação intensa entre esse jato e o campo elétrico, sofre estiramento [49, 65, 68]. Durante o estiramento, o solvente evapora formando uma fibra eletricamente carregada que pode ser coletada em uma placa metálica [65].

Tabela I - Morfologia e diâmetros médios de nanofibras de SnO<sub>2</sub> e compósitos SnO<sub>2</sub>-óxido cerâmico sintetizadas pelo processo de eletrofiacção.

Material	Morfologia	Diâmetro (nm)	Referências
SnO <sub>2</sub> dopado com Pt	Nanofibras sólidas rugosas; orientação aleatória	~120	[166]
SnO <sub>2</sub> puro	Nanofibras ocas	~300	
SnO <sub>2</sub> puro	Nanofibras sólidas e rugosas, composta de inúmeros nanogrãos; orientação aleatória	~150	[2]
SnO <sub>2</sub>	Micro e nanofibras ocas	400-750	[76]
SnO <sub>2</sub> dopado com Co	Nanofibras sólidas e rugosas aleatoriamente orientadas	120-200	[102]
SnO <sub>2</sub> dopado com Ce	Nanofibras ocas rugosas	~158-234	[149]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas e rugosas; não alinhadas	80-100	[56]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas, rugosas e bem alinhadas (orientadas)	80-400	[9]
SnO <sub>2</sub> dopado com Ni	Nanofibras ocas	150-250	[78]
SnO <sub>2</sub> dopado com Y	Nanofibras ocas e porosas	150-200	[147]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas porosas	~200	[146]
SnO <sub>2</sub> dopado com V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nanofibras sólidas porosas, composta de inúmeros nanogrãos; orientação aleatória	80	[112]
SnO <sub>2</sub> dopado com Sr	Nanofibras sólidas porosas	110 ± 10	[103]
SnO <sub>2</sub> funcionalizado por nanopartículas de Pd	Nanofibras ocas orientadas aleatoriamente	100-200	[74]
Nanocompósito ZnO-SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas porosa e rugosas	~150	[151]
SnO <sub>2</sub> dopado com Yb	Nanofibras ocas rugosas	200-320	[34]
Nanocompósito TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas hierárquicas com elevada porosidade e rugosidade superficial	~450	[61]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas hierárquicas contruídas a partir estruturas na forma de ramos de 20-40 nm de diâmetro	<500	[62]
SnO <sub>2</sub> dopado com Eu	Nanofibras sólidas não orientadas e rugosas	100-113	[32]
SnO <sub>2</sub> dopado com Co	Nanofibras sólidas porosas compostas de inúmeras nanopartículas	~100	[100]
Nanocompósito SiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Nanofibras core-shell orientadas aleatoriamente e com superfície rugosa	160-320	[150]
SnO <sub>2</sub> dopado com Ca e Au	Nanofibras sólidas	112-135	[167]
SnO <sub>2</sub> dopado com Ni	Nanofibras sólidas bem alinhadas	~200	[104]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas com rugosidade superficial	80-100	[63]
SnO <sub>2</sub> modificado com CuO	Nanofibras ocas rugosas	~200	[111]
SnO <sub>2</sub> funcionalizado com nanopartículas de PtO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas multicanaís	300-400	[57]
SnO <sub>2</sub> dopado com Rh	Nanofibras sólidas	~150	[33]
SnO <sub>2</sub> funcionalizadas com nanopartículas de PtO	Nanofibras sólidas porosas	100-150	[107]

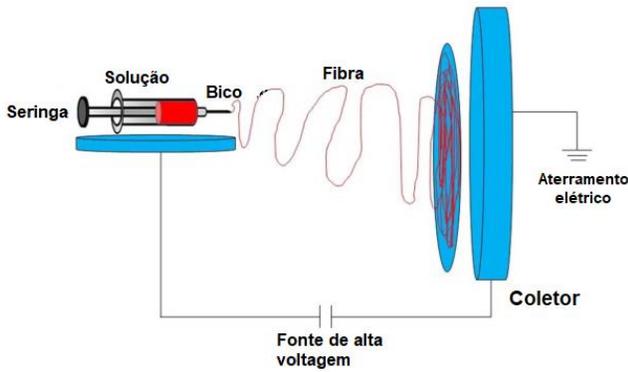


Figura I - Esquema típico do procedimento de preparação de fibras por eletrofiação. Adaptada de Abideen, Kim [80].

A morfologia das fibras eletrofiadas pode ser ajustada por meio de mudanças nos parâmetros de fiação. Estes parâmetros podem ser classificados em três categorias: (1) propriedades

da solução, tais como concentração, viscosidade, condutividade e tensão superficial); (2) parâmetros do processo, como por exemplo voltagem, taxa de fluxo e distância de trabalho (distância entre a ponta do bico de fiação e o coletor); (3) condições ambientais, como temperatura e umidade do ar [49]. A influência de alguns dos parâmetros da eletrofiação na morfologia das fibras são apresentados na Tabela II.

Combinada a elevada área superficial, nanofibras apresentam uma morfologia direcional que facilita o transporte dos portadores de carga e ainda faz com que toda a matriz do material entre em contato mais rapidamente com as moléculas gasosas [9, 69]. Ademais, nanofibras ocas e core-shell proporcionam aumento da área superficial do sistema nanoestruturado da nanofibras tradicionais [70, 71]. Assim, vem ocorrendo um grande interesse em fabricar sensores a partir de nanofibras ocas e core-shell.

Tabela II - Influência dos principais parâmetros da eletrofiação na morfologia das fibras [9, 49, 65, 168, 169].

Parâmetros		Influência
Propriedades da solução	Concentração	Diâmetro da fibra aumenta com o aumento da concentração polimérica; influencia na formação das fibras (concentração muito alta provoca a formação de poucas fibras e baixa demais prova a quebra do fluxo da solução)
	Viscosidade	Aumento na viscosidade leva ao aumento no diâmetro das fibras; aumento da viscosidade diminui a concentração de <i>beads</i> (estruturas arredondadas que se formam de forma espaçada na fibra, como contas de um colar de pérolas)
	Peso molecular	Altos pesos moleculares levam a fibras com morfologia uniforme; soluções mais viscosas são facilmente obtidas
	Índice de polidispersividade	Para polímeros com baixos índices de polidispersividade, uma faixa estreita de distribuição de diâmetros das fibras é obtido
	Condutividade	Aumento da condutividade da solução leva a maior estiramento do jato e diminuição do diâmetro das fibras
Parâmetros de Processo	Voltagem	Diminuição do diâmetro das fibras com o aumento da voltagem e formação de defeitos superficiais ; redução do tamanho de <i>beads</i> com aumento da voltagem
	Taxa de fluxo	Baixas taxas de fluxo levam a fibras com menores diâmetros; altas taxas de fluxo levam a fibras com maiores diâmetros ou fibras com evaporação incompleta no coletor
	Tipo de coletor	Por meio da mudança no tipo de coletor (placas, giratórios, em tambor, etc.) fibras alinhadas, aleatórias, fios e redes de fibras podem ser obtidas
	Tipo de bico	Fibras sólidas e ocas podem ser obtidas
	Distância de trabalho	Distâncias de trabalho pequenas levam a incompleta evaporação dos solventes e as fibras tendem a ficar coladas no coletor e entre si
Condições ambientais	Temperatura	Aumento da temperatura resulta em diminuição do diâmetro das fibras
	Umidade do ar	Elevada umidade do ar leva à formação de poros nas fibras

O aparato de fiação mostrado na Figura I pode ser empregado na obtenção de nanofibras sólidas e ocas, uniformes e com pequenos diâmetros. A preparação de nanofibras ocas utilizando este aparato, sem nenhuma modificação, ocorre pela utilização de dois polímeros

imiscíveis para provocar a separação de fases [9, 34, 39]. Um mecanismo de formação de nanofibras ocas foi proposto por Ab Kadir, Li [9] e é mostrado na Figura II. No trabalho de Ab Kadir, Li [9], devido a imiscibilidade e incompatibilidade entre os polímeros PVP e PAN, durante o processo de

eletrofiação, ocorre uma separação de fases e as moléculas de PAN (em vermelho no esquema) ocupam o centro da nanofibra, enquanto que o híbrido PVP/SnCl<sub>2</sub> forma uma camada ao redor do PAN [9, 72]. Após a calcinação, os polímeros PAN e PVP são eliminados, enquanto que o SnCl<sub>2</sub> é oxidado e convertido em SnO<sub>2</sub> e assim nanofibras com morfologia tubular são formadas [9].

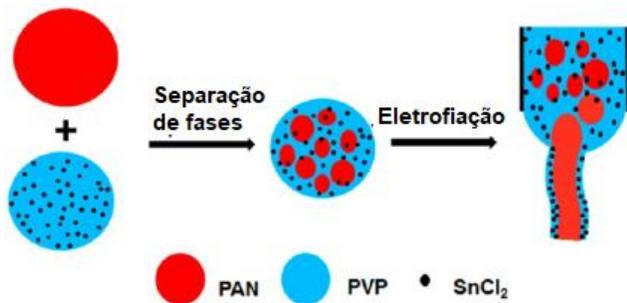


Figura II - Diagrama ilustrativo do mecanismo de formação de nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub> por eletrofiação usando soluções de PVP e PAN. Adaptado de Ab Kadir, Li [9].

A formação de nanoestruturas ocas pode ocorrer sem a necessidade da adição/uso de polímeros imiscíveis. Foi verificado que o processo de formação de estruturas ocas se deve, principalmente, a dois fatores principais que ocorrem simultaneamente: a evaporação do solvente e a separação de fases. E essa separação de fases pode ocorrer sem a presença de um polímero adicional. Neste processo, os solventes presentes na superfície evaporam rapidamente e existe uma difusividade de solventes do centro para a superfície, o que gera um gradiente de concentração ao longo do raio da nanoestrutura. Com a difusão do solvente, existe um arraste de íons Sn<sup>2+</sup> e de moléculas de polímero do centro da nanoestrutura para a superfície. Como os íons Sn<sup>2+</sup> são mais leves que as moléculas de polímero, o Sn<sup>2+</sup> difunde mais rapidamente e tendem a se alocar na superfície da nanoestrutura, enquanto que o polímero tende a ocupar o centro da mesma [28, 73]. Usando essa sistemática, estudos [56, 74, 75] obtiveram nanofibras de SnO<sub>2</sub> com estruturas tubulares utilizando apenas PVP, o precursor de Sn, e uma mistura dos solventes dimetilformamida (DMF) e etanol durante o processo de fiação.

As nanofibras core-shell são preparadas através da técnica de eletrofiação coaxial, a qual consiste na alimentação simultânea de duas soluções diferentes por meio do uso de dois tubos capilares coaxiais para formar nanofibras compostas de um núcleo (*core*) e um invólucro ou revestimento (*shell*) [64, 76]. A Figura III ilustra um esquema do processo de eletrofiação coaxial. Como pode ser visto, o aparato é similar ao de eletrofiação tradicional, diferindo daquele pela presença de dois tubos concêntricos para manter os fluidos do núcleo e da camada externa separados. Esses fluidos são alimentados separadamente usando seringas individuais [77]. A formação da fase desejada é conseguida através da calcinação, que remove a parte interior (núcleo) e extrai solventes residuais, produzindo no processo estruturas com morfologia tubular [9, 78]. Mais capilares podem ser

adicionados a esse esquema, formando, por exemplo a uma estrutura *core-shell* com três camadas (estrutura multicamadas) [79].

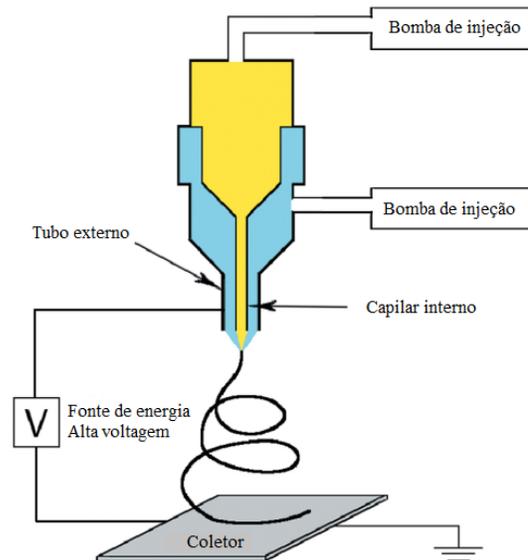


Figura III - Esquema ilustrativo da montagem do equipamento para eletrofiação coaxial para a obtenção de nanofibras do tipo core-shell. Adaptado de Chang, Xu [77].

### 3. Mecanismo de detecção de gases do SnO<sub>2</sub>

Os sensores baseados em óxidos metálicos, como o SnO<sub>2</sub>, sofrem mudanças na resistência ou condutância elétrica quando interagem com as moléculas gasosas [80]. O mecanismo de detecção de gases se baseia nessa mudança de condutividade elétrica ou resistência, a qual é o resultado de reações químicas que ocorrem entre as moléculas do gás alvo e íons de oxigênio adsorvidos na superfície do SnO<sub>2</sub> [80-82]. Quando sensores de SnO<sub>2</sub> são expostos ao ar atmosférico, o oxigênio se ioniza e adere à superfície do sensor capturando elétrons da banda de condução do SnO<sub>2</sub> e formando espécies quimicamente adsorvidas de oxigênio O<sub>2</sub><sup>-</sup> e O<sup>-</sup>, dependendo da temperatura [9, 82-84]. A formação destas espécies reativas de oxigênio e a consequente extração de elétrons ocorre de acordo com as equações [9, 81, 82]



Em temperaturas abaixo de 150 °C, o oxigênio adsorve preferencialmente na forma O<sub>2</sub><sup>-</sup> (Eq. 2), enquanto que acima de 150 °C o oxigênio adsorvido se transforma em ambos os íons O<sup>2-</sup> e O<sup>-</sup> (Eqs. 3 e 4) simultaneamente [11]. O oxigênio adsorvido na superfície do SnO<sub>2</sub>, agindo como receptor de elétrons, causa a depleção dos estados eletrônicos da superfície e reduzem a densidade de portadores de carga, resultando em uma região de depleção eletrônica [82] e, em consequência, aumenta a resistência do sensor.

A presença de outros gases com propriedades redutoras ou oxidantes irá afetar a densidade de portadores de carga na região entre cada contorno de grão do SnO<sub>2</sub> [85]. Gases redutores, como H<sub>2</sub>S, CO e etanol, irão reagir com íons de oxigênio adsorvidos à superfície, extraindo-os, num processo que libera os elétrons de volta para a banda de condução do material e aumenta a condutividade [81, 82]. Por outro lado, gases oxidantes, como o NO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, irão capturar ainda mais elétrons da banda de condução e criar estados receptores de

elétrons adicionais [6, 86]. Como resultado, gases redutores provocam a diminuição da espessura da camada de depleção eletrônica, enquanto que gases oxidantes causam o aumento da espessura dessa camada, resultando em aumento ou diminuição da quantidade de elétrons livres disponíveis, ou seja, aumentando ou diminuindo a condutividade [80, 84, 87, 88]. Um diagrama esquemático deste mecanismo pode ser visto na Figura IV.

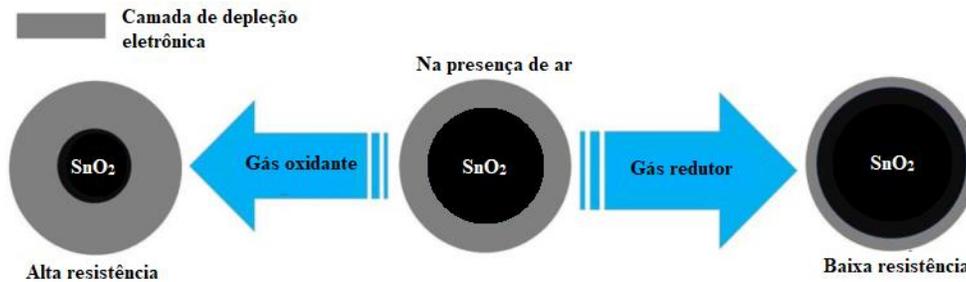


Figura IV - Diagrama esquemático do mecanismo de sensoriamento do SnO<sub>2</sub> na presença de gases oxidantes e redutores. Adaptado de Abideen, Kim [80].

A adsorção de moléculas de O<sub>2</sub> na superfície do SnO<sub>2</sub> está diretamente associada à presença de vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias participam diretamente das reações catalíticas entre o gás e o SnO<sub>2</sub> e atuam principalmente como sítios ativos onde o O<sub>2</sub> pode adsorver [9, 89]. De uma forma geral, a presença e quantidade de vacâncias na superfície do SnO<sub>2</sub> são determinantes para a melhora das propriedades sensoras deste material [90, 91].

Além da presença de vacâncias, outros fatores afetam a condutividade e, conseqüentemente, as propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub>, como por exemplo o tamanho de grão. Uma baixa sensibilidade é esperada se o tamanho de grão ( $D$ ) é muito grande, ou seja, quando o tamanho de grão é maior do que o comprimento de Debye ( $L_D$ ) [80]. Neste caso, a mobilidade interna dos portadores de carga e a condutividade elétrica dependem da altura da barreira potencial (camada de depleção eletrônica) entre grãos [92] e não há contribuição da região interna dos grãos. O comprimento de Debye tipicamente varia de 2 a 100 nm e é dado pela equação [93]

$$L_D = \left( \frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{e^2 n_b} \right)^{1/2} \quad (5)$$

nesta expressão,  $\epsilon$  representa a constante dielétrica,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $e$  é a carga elementar e  $n_b$  é a concentração de elétrons no material.

Uma elevada resposta sensora é esperada quando  $D \leq L_D$ ; neste caso, todos os grãos ficam empobrecidos de portadores de carga e, assim, a camada de carga espacial, domina todo o material, conseqüentemente, as reações superficiais afetam todo o material [94]. Neste caso, não há barreiras significativas ao transporte de cargas inter cristalito. A condutividade é essencialmente controlada pela condutividade inter cristalina e uma pequena quantidade de cargas adquiridas de reações superficiais é necessária para

causar grandes mudanças de condutividade ao longo de toda a estrutura [95]. Desta forma, o SnO<sub>2</sub> nanoestruturado se torna altamente sensível a moléculas do gás ambiente quando o tamanho de partículas é pequeno.

No caso de nanofibras, os tamanhos dos nanogrãos são usualmente menores do que o comprimento de Debye e a morfologia direcional destas estruturas possibilita um maior contato com as moléculas do gás a ser detectado. Isto leva a um aumento das interações com o semiconductor, o que, em suma, é muito vantajoso para o desenvolvimento de sensores mais eficientes [80].

#### 4. Sensores de nanofibras de SnO<sub>2</sub>

Como enfatizado por Chen, Xue [96], o tamanho e a morfologia dos materiais afetam fortemente suas propriedades e, conseqüentemente, as suas aplicações. Neste caso, se faz necessário obter um maior controle sobre estes parâmetros, o que geralmente é feito por meio do ajuste das condições da rota de síntese. No caso de nanoestruturas 1D de SnO<sub>2</sub>, como as nanofibras, uma elevada razão área/volume promove mais sítios ativos para os processos de adsorção e dessorção de moléculas gasosas durante a detecção de gases [89]. Outro aspecto que é responsável por proporcionar elevadas respostas sensoras em nanoestruturas 1D é o fato de que o diâmetro destes materiais é, geralmente, comparável ao comprimento de Debye, o que significa que todo o material pode ser influenciado pelas moléculas gasosas adsorvidas [9].

Nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> altamente porosas e/ou ocas também proporcionam uma melhora na resposta sensora a gases. Isto ocorre porque estes materiais apresentam área superficial mais elevada do que materiais com morfologia não porosa ou oca e, assim, oferecem maior possibilidade de interação entre as moléculas gasosas de O<sub>2</sub> e a superfície do SnO<sub>2</sub> e entre os íons de O<sub>2</sub> adsorvidos e as moléculas do gás

alvo, além de possibilitarem uma maior difusividade de moléculas gasosas por entre os poros e canais [9, 25, 27, 34, 39, 55, 63, 70, 81].

Outra forma de melhorar as propriedades sensoras de nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> é a dopagem. Em geral, a dopagem com um elemento metálico aumenta as propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub> pelas seguintes razões: (1) produção de vacâncias de oxigênio e, conseqüentemente, de portadores de carga [31, 97, 98] e (2) diminuição do tamanho dos grãos [99, 100]. Como enfatizado, uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio leva a uma maior reatividade superficial e também essas vacâncias podem doar elétrons para a banda de condução [101]. Por outro lado, menores tamanhos de grão levam a maiores áreas superficiais e maior quantidade de ligações insatisfeitas na superfície, ou seja, maior quantidade de vacâncias de O<sub>2</sub>. Além do mais, grãos menores que o comprimento de Debye proporcionam uma maior condutividade e maior interação entre as moléculas gasosas e o material [9].

#### 4.1 Sensores de nanofibras SnO<sub>2</sub>

Diferentemente de outros óxidos metálicos, como o TiO<sub>2</sub>, que aumenta sua condutividade pela formação de vacâncias de O<sub>2</sub> em todo o volume do material em atmosferas redutoras e se enquadram como materiais sensores volumétricos, o SnO<sub>2</sub> pertence à categoria dos sensores que apresentam sensibilidade a gases somente na superfície, já que as reações catalíticas entre os gases e o SnO<sub>2</sub> ocorrem preferencialmente na superfície [87]. Desta forma, as propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub> dependem da área superficial total disponível para as reações com gases presentes na atmosfera e uma elevada área superficial usualmente implica em maior resposta sensora [19,

39, 57]. Portanto, na preparação de nanofibras de SnO<sub>2</sub> para aplicação em sensores, esforços consideráveis são feitos para produzir morfologias com elevada área superficial.

##### 4.1.1 Sensores de nanofibras não tubulares

Para preparar nanofibras com larga área superficial usualmente se recorre à métodos de obtenção de morfologias tubulares, multicanais ou ao aumento da porosidade superficial. Muito embora a grande maioria das pesquisas reportem a preparação de nanoestruturas ocas, muitos estudos relatam a preparação de sensores bastante eficientes na detecção de diversos tipos de gases a partir de nanofibras não ocas. Geralmente, para melhorar a capacidade de sensoriamento destas nanoestruturas se recorre a processos que aumentem a porosidade superficial [62], à dopagem [33, 102-104], à formação de nanocompósitos [105] e/ou a funcionalização destas estruturas com elementos metálicos nobres, como platina (Pt) [106-108], ouro (Au) [109], paládio (Pd) [110], entre outros.

Com base nisso, diversas pesquisas relataram a síntese de nanofibras sólidas de SnO<sub>2</sub> puras e modificadas com os mais diversos aditivos por eletrofição para aplicação em sensores de gás. As fibras sólidas de SnO<sub>2</sub> obtidas por esta técnica apresentam uma estreita faixa de diâmetros, como é mostrado na Tabela III. Como se vê, os diâmetros das fibras sólidas calcinadas de SnO<sub>2</sub> obtidas nos estudos recentes variam de 30 nm até ~250 nm. Fibras com diâmetros pequenos são importantes porque apresentam maior relação área/volume, a qual tem grande influência na resposta sensora.

Tabela III - Diâmetros de fibras sólidas de SnO<sub>2</sub> puro e modificado com aditivos e obtidos por eletrofição.

Material	Diâmetro das fibras não calcinadas (nm)	Diâmetro das fibras após a calcinação (nm)	Referências
Al-SnO <sub>2</sub>	-	80-120	[170]
CuO-SnO <sub>2</sub>	~120	~70	[141]
CuO-SnO <sub>2</sub>	~110	~90	[143]
Pt/SnO <sub>2</sub>	235 ± 40	210 ± 35	[145]
V-SnO <sub>2</sub>	~160	~80	[112]
SnO <sub>2</sub>	-	100-120	[1]
Sr-SnO <sub>2</sub>	-	~110	[103]
SnO <sub>2</sub>	-	80-100	[124]
ZnO/SnO <sub>2</sub>	-	50-80	[144]
CuO-SnO <sub>2</sub>	~200	~130	[144]
Eu-SnO <sub>2</sub>	-	100-113	[32]
Co-SnO <sub>2</sub>	-	~100	[100]
Ca/Au-SnO <sub>2</sub>	-	30-180	[167]
Ni-SnO <sub>2</sub>	-	~200	[104]
Rh-SnO <sub>2</sub>	-	~150	[33]
PtO/SnO <sub>2</sub>	-	100-150	[107]

Chen, Zhou [102] prepararam nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com cobalto (Co) pelo método de eletrofição e compararam a resposta sensora ao gás metano (CH<sub>4</sub>) dessas nanofibras à resposta obtida usando sensores preparados a partir de nanoesferas de SnO<sub>2</sub>, também dopadas com 3 at.% de Co. A Figura V mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanoestruturas preparadas. As nanoesferas apresentaram diâmetro médio de ~500 nm, enquanto que as nanofibras preparadas apresentaram diâmetros entre 120 e 200 nm.

A Figura VI apresenta os resultados de sensoriamento a 50 ppm do gás metano em diferentes temperaturas de

operação para os sensores preparados a partir de nanofibras e nanoesferas de SnO<sub>2</sub> dopadas com 3 at.% de cobalto. A máxima resposta, para os dois sensores, é obtida na temperatura de 300 °C. As respostas a essa temperatura foram de 30,28 e 11,59 para os sensores de nanofibras e de nanoesferas, respectivamente. Comparado às nanoesferas, as nanofibras de SnO<sub>2</sub> possuem uma maior relação área/volume, promovendo uma maior quantidade de sítios reativos para a adsorção das moléculas do gás alvo [102]. Assim, uma maior resposta sensora era esperada para os sensores obtidos a partir das nanofibras.

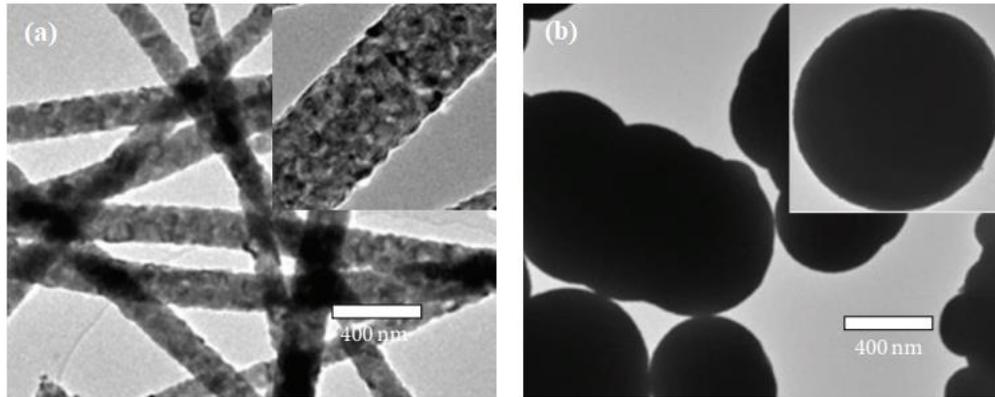


Figura V - Imagens de MET de nanofibras (a) e nanoesferas (b) de SnO<sub>2</sub> dopadas com 3at.% Co. Adaptado de Chen, Zhou [102].

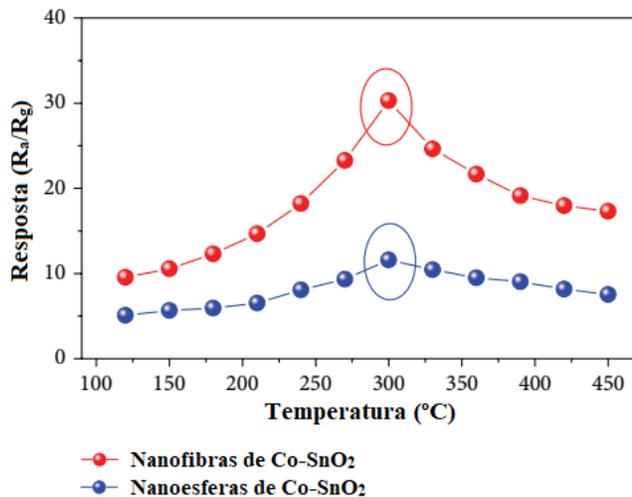


Figura VI - Resposta dos sensores obtidos a partir de nanofibras e nanoesferas de SnO<sub>2</sub> dopadas com 3 at.% de Co a 50 ppm do gás CH<sub>4</sub> em diferentes temperaturas de operação. Adaptado de Chen, Zhou [102].

Contudo, os autores não forneceram explicações para o papel do cobalto no processo de sensoriamento. Segundo Kou, Wang [100], que prepararam sensores de etanol a partir de nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopadas e dopadas com concentrações de cobalto entre 1 e 5 mol.%, a dopagem com Co suprime o crescimento dos grãos de SnO<sub>2</sub>, resultando em uma maior quantidade de sítios sensitivos nos contornos de grão expostos ao gás alvo e isto se torna vantajoso para

propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub>. A dopagem com cobalto também levou a uma maior concentração de vacâncias de O<sub>2</sub> que, por sua vez, são responsáveis por capturar elétrons da banda de condução dos estados superficiais do SnO<sub>2</sub>. Isto tem efeito significativo na resposta de sensores de SnO<sub>2</sub>, uma vez que, com a exposição a um gás redutor, esses elétrons são liberados rapidamente [9] e um sinal elevado é gerado.

Uma diminuição nos tamanhos dos cristais também foi observada por Feng, Li [112] para nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Essas fibras, preparadas por eletrofição, apresentaram diâmetros na faixa de 60 a 160 nm e elevada rugosidade superficial, como pode ser evidenciado na Figura VII, que mostra uma típica imagem de MEV das fibras obtidas. A rugosidade superficial promove elevadas áreas superficiais, que são importantes em sensores de gás. As áreas superficiais das fibras dopadas com 0,5 mol%, 1 mol%, 2,5 mol% e 5 mol% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, determinadas por BET, foram de 50,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 53,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, 60,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e 78,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. O pequeno diâmetro dessas fibras aliado a alta rugosidade superficial e à presença do dopante justificam a melhora da resposta sensora ao benzeno. O V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> age como um catalizador da reação entre as moléculas de benzeno e os íons de O<sub>2</sub> adsorvidos na superfície do SnO<sub>2</sub>, liberando elétrons de volta para a banda de condução e, levando a uma diminuição da resistência elétrica [112].

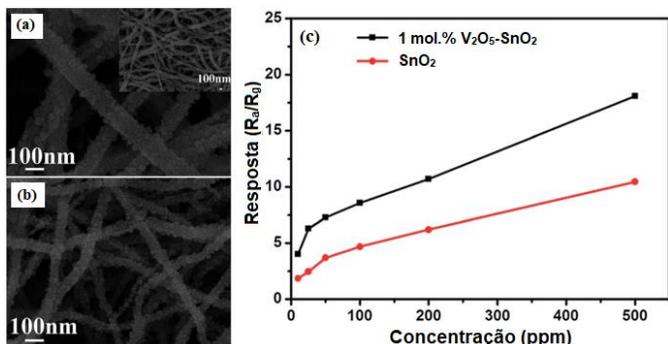


Figura VII - Nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopadas (a) e dopadas com 1 mol% de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Resposta dos sensores de nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopadas e dopadas com 1 mol% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao benzeno na temperatura de operação de 325 °C. Adaptada de Feng, Li [112].

Outro dopante que tem bastante influência na condutividade de nanofibras de SnO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, nas propriedades sensoras deste material é o estrôncio (Sr). Jiang, Jiang [103] prepararam sensores de etanol a partir de nanofibras dopadas e não dopadas com diferentes percentagens atômicas de Sr (1, 2, 3 e 4 at.%). Dentre estas composições, os autores compararam a resposta sensora das nanofibras não dopadas e dopadas com 1 at.% de Sr e, estas últimas apresentaram resposta sensora superior às primeiras na temperatura otimizada de operação de 260 °C. A melhora na resposta sensora ao vapor de etanol pela dopagem com Sr foi associada a dois fatores: (1) inibição do crescimento dos grãos de SnO<sub>2</sub> em virtude da diferença entre os raios dos íons Sn<sup>4+</sup> (69 pm) do material hospedeiro e o Sr<sup>2+</sup> (112 pm), que proporciona uma maior área superficial em virtude de se ter grãos menores. Essa diminuição é provocada pela restrição do movimento de cristalitos pela interação entre os contornos dos cristalitos do material hospedeiro e do dopante [92, 113]. (2) desidratação do etanol na superfície do SnO<sub>2</sub> modificada por óxidos básicos [95, 114, 115]. Essa desidratação ocorre de acordo com a equação:



e é provocada pela presença do óxido básico SrO, que leva a superfície do SnO<sub>2</sub> a se tornar básica [103].

A dopagem com níquel (Ni) tem se mostrado um dos meios mais eficazes de melhorar as propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub>. O Ni<sup>2+</sup> promove a quimiossorção de gases oxidantes, como o NO<sub>2</sub>, na superfície do SnO<sub>2</sub> [116] e, devido ao seu raio iônico (0,069 nm) semelhante ao do Sn<sup>4+</sup> (0,071 nm), o dopante Ni<sup>2+</sup> tende a substituir as posições de rede do Sn<sup>4+</sup> [117, 118], o que leva a um aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, de acordo com a equação [104]



Vacâncias de oxigênio são, normalmente, sítios ativos aonde reações acontecem na superfície [119, 120] e, assim, a adsorção e a ionização do oxigênio na superfície do SnO<sub>2</sub> é facilitada pela dopagem com Ni. Portanto, a dopagem do SnO<sub>2</sub> com Ni proporciona melhores respostas sensoras. Diante disto, vários trabalhos relatam a síntese de nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com níquel ou de nanocompósitos fibrosos NiO-SnO<sub>2</sub> para aplicação em sensores de gás [75, 97, 104, 121]. Pascariu, Airinei [75] reportaram a preparação de nanofibras porosas de NiO-SnO<sub>2</sub> com diferentes teores (3,73, 6,46 e 9,15 at.%) de NiO para aplicação em sensores de umidade. Os autores verificaram um efeito pronunciado da umidade relativa do ar nas propriedades elétricas das nanofibras produzidas. De fato, houve um aumento da condutividade elétrica dos sensores (diminuição da resistividade, ρ) com o aumento da umidade do ar, como é indicado na Figura VIII (a). Na Figura VIII (b) observa-se um aumento da resposta sensora com o aumento da concentração de NiO e também com o aumento da umidade relativa.

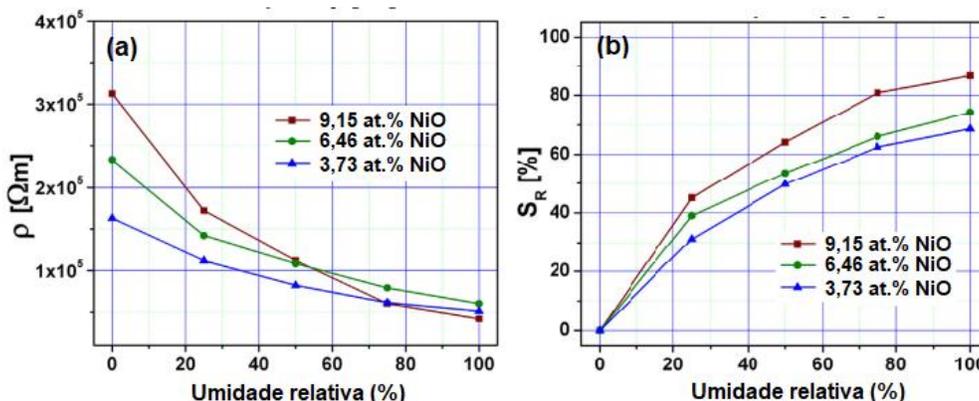


Figura VIII – (a) Resistividade das nanofibras dopadas com NiO e (b) Resposta sensora em função da umidade relativa do ar para nanofibras dopadas com NiO. Adaptada de Pascariu, Airinei [75].

Nanofibras eletrofiadas de SnO<sub>2</sub> dopadas com 8 mol.% de Ni e com diâmetros médios de ~200 nm foram preparadas por Li, Zhang [104]. Como mostra a Figura IX, as fibras apresentam-se bem alinhadas, com porosidade superficial e

são constituídas por múltiplos grãos com diâmetros de ~10 nm. Testes com os sensores obtidos a partir destas nanofibras foram conduzidos, nas mesmas condições de temperatura e concentração gasosa, para os gases NO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e CO

(Figura IX (d)). Os sensores apresentaram excelente resposta sensora a uma concentração baixa do gás NO<sub>2</sub>, a qual foi muito mais elevada que a resposta aos outros gases testados.

Assim, as nanofibras dopadas com Ni mostraram não somente boa sensibilidade ao gás NO<sub>2</sub>, como também se mostraram seletivas para este gás.

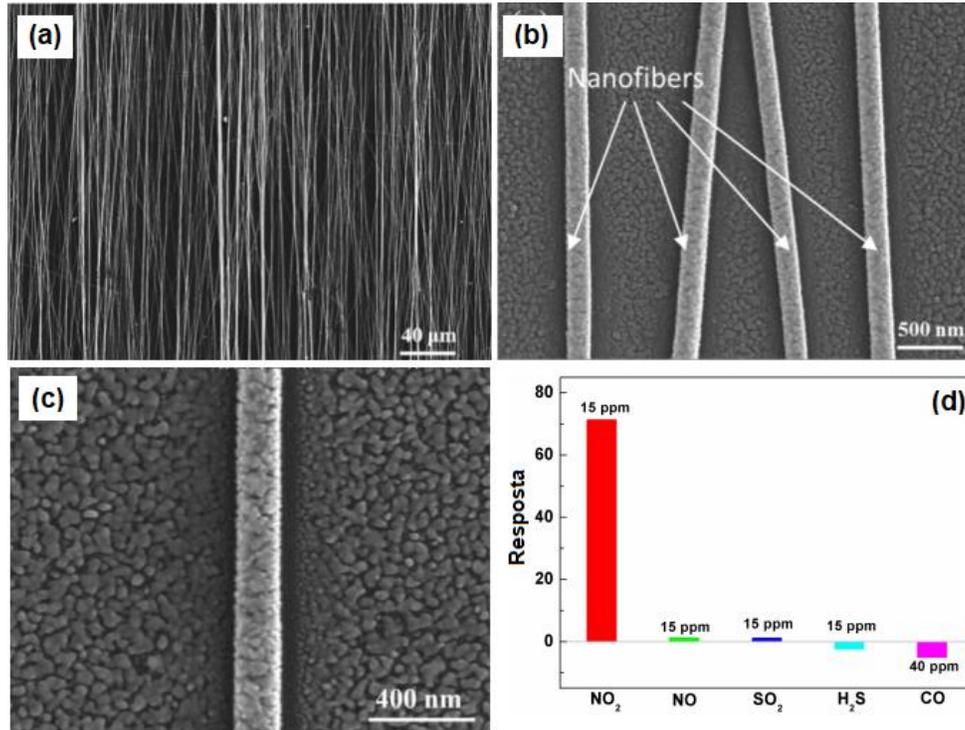
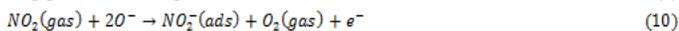


Figura IX - Imagens de MEV das nanofibras de Ni-SnO<sub>2</sub> com baixa magnificação (a), e altas magnificações (b) e (c). Em (d) tem-se as respostas sensoras para diversos tipos de gases à temperatura de 250 °C. Adaptada de Li, Zhang [104].

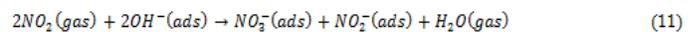
Um mecanismo foi proposto pelos autores para o sensoriamento do gás NO<sub>2</sub> usando sensores de nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com Ni (Figura X). Conforme este mecanismo, inicialmente, as moléculas de oxigênio do ar adsorvem na superfície das nanofibras de Ni-SnO<sub>2</sub> e extraem elétrons da banda de condução do SnO<sub>2</sub>, formando uma camada de depleção de elétrons perto da superfície e entre grãos adjacentes [80] (ver secção 3). Na temperatura entre 250 °C e 400 °C, as espécies iônicas de oxigênio adsorvem preferencialmente na forma O<sup>-</sup>, o qual se forma de acordo com a equação [122, 123]



As moléculas do gás NO<sub>2</sub>, que é um gás de forte caráter oxidante, interagem e adsorvem na superfície das nanofibras e capturando elétrons da mesma forma que o oxigênio. Este processo aumenta ainda mais a largura da camada de depleção eletrônica, como evidenciado no diagrama da Figura X, e aumenta a resistência do sensor. Também pode ocorrer reação entre os íons de oxigênio adsorvidos e o gás NO<sub>2</sub>. Isto ocorre de acordo com as reações



O NO<sub>2</sub> também irá reagir com grupos hidroxila adsorvidos na superfície do SnO<sub>2</sub> para formar NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup>:



Destas reações, a reação 9 ocorre com menos intensidade que as demais devido a grande quimiossorção de moléculas do gás NO<sub>2</sub> e também a maior abundância de íons OH<sup>-</sup> em relação aos íons O<sup>-</sup>. Assim, um grande aumento da resistência dos sensores é esperado durante a interação destes com o gás NO<sub>2</sub>, resultando em uma alta resposta sensora.

A preparação de nanofibras de compósitos SnO<sub>2</sub>-ZnO por eletrofiliação para aplicação em sensores de gás tem recebido bastante atenção. Katoch, Kim [105] obtiveram nanofibras de SnO<sub>2</sub>-ZnO com elevada sensibilidade ao gás H<sub>2</sub>. Segundo esses autores (Figura XI) com o aumento da fração molar de ZnO na faixa de 0,01 a 0,10 existe um aumento da resposta sensora ao gás H<sub>2</sub> na temperatura de operação de 300 °C. Todavia, para frações molares mais elevadas de ZnO, a resposta sensora começa a diminuir. Também pode ser observado que os sensores com razão molar de ZnO de 0,10 apresentam excelente resposta sensora para baixas concentrações de H<sub>2</sub>, na faixa de 0,1 a 10 ppm, o que indica que o ZnO pode ser utilizado para otimizar a performance de sensores deste gás fabricados a partir do SnO<sub>2</sub>.

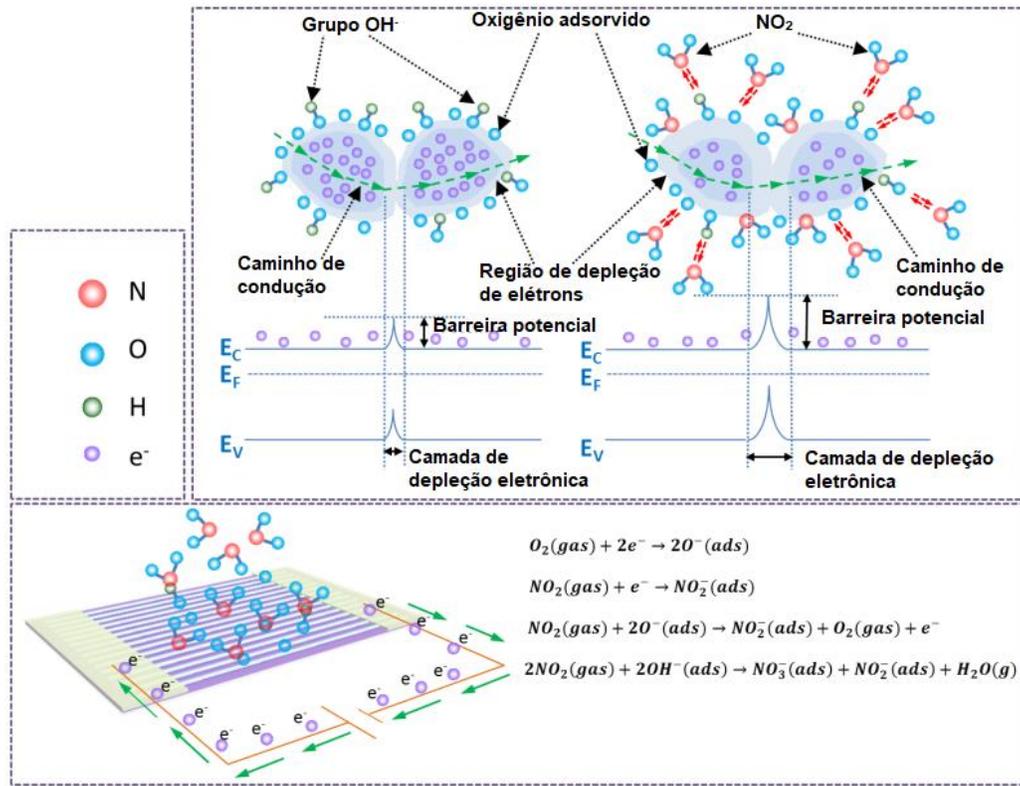


Figura X - Diagrama esquemático do mecanismo de detecção do gás NO<sub>2</sub> usando sensores de nanofibras de Ni-SnO<sub>2</sub>. Adaptado de Li, Zhang [104].

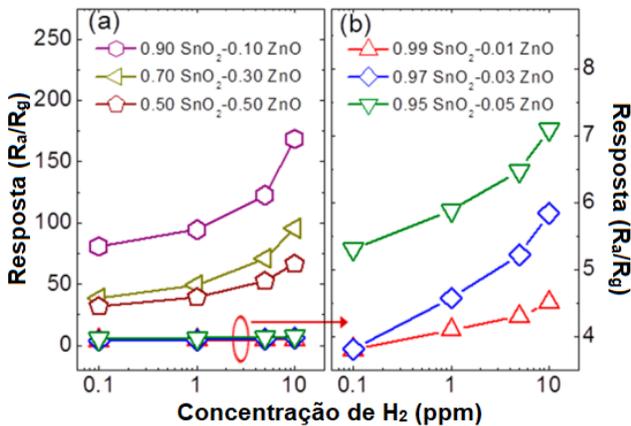


Figura XI - Resposta dos sensores das nanofibras do composto SnO<sub>2</sub>-ZnO a diversas concentrações de H<sub>2</sub> na temperatura de operação de 300 °C. Adaptado de Katoch, Kim [105].

Um mecanismo de sensoriamento bifuncional foi proposto pelos autores para explicar a melhora na performance de sensoriamento de nanofibras de SnO<sub>2</sub> ao gás H<sub>2</sub> pela introdução do ZnO. Este mecanismo inclui o seguinte: (1) efeito do gás redutor entre nanogrãos de SnO<sub>2</sub> adjacentes e (2) efeito da formação de Zn metálico entre nanogrãos de SnO<sub>2</sub> e ZnO. O primeiro mecanismo (m<sub>1</sub>) consiste no fenômeno da condutividade dependente dos contornos de grãos [92, 94] exibido por homojunções SnO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, como é

mostrado na Figura XII. Neste caso, similarmente ao que ocorre em nanofibras de SnO<sub>2</sub> puro, muitas homojunções SnO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> existem entre dois nanogrãos adjacentes nos nanocompósitos fibrosos. Quando expostos ao ar, as moléculas de O<sub>2</sub> difundem através dos nanogrãos e extraem elétrons dos nanogrãos, formando barreiras potenciais entre nanogrãos adjacentes, o que restringe o fluxo de elétrons entre os nanogrãos. Durante a exposição ao gás H<sub>2</sub>, as moléculas de H<sub>2</sub> interagem com espécies iônicas de O<sub>2</sub> adsorvidas quimicamente, levando à liberação de elétrons com a concomitante formação de H<sub>2</sub>O. Os elétrons assim liberados para os nanogrãos de SnO<sub>2</sub> reduzem a altura da barreira potencial estabelecida entre os contornos de grão, resultando em uma queda na resistência elétrica nas junções SnO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>.

Por outro lado, no caso dos compósitos nanofibrosos SnO<sub>2</sub>-ZnO, barreiras potenciais são criadas entre os nanogrãos de SnO<sub>2</sub> e ZnO adjacentes. Muito embora a adição de ZnO ao SnO<sub>2</sub> tenha provocado inibição do crescimento dos grãos, a diminuição dos grãos oferece pouca contribuição para a melhora da resposta sensora quando comparada ao efeito da heterojunção formada entre grãos adjacentes de SnO<sub>2</sub> e ZnO [105]. Assim, a contribuição do segundo mecanismo (m<sub>2</sub>) associado à formação de heterojunções SnO<sub>2</sub>-ZnO (Figura XII (b)) é o principal responsável pela resposta excepcional dos compósitos nanofibrosos.

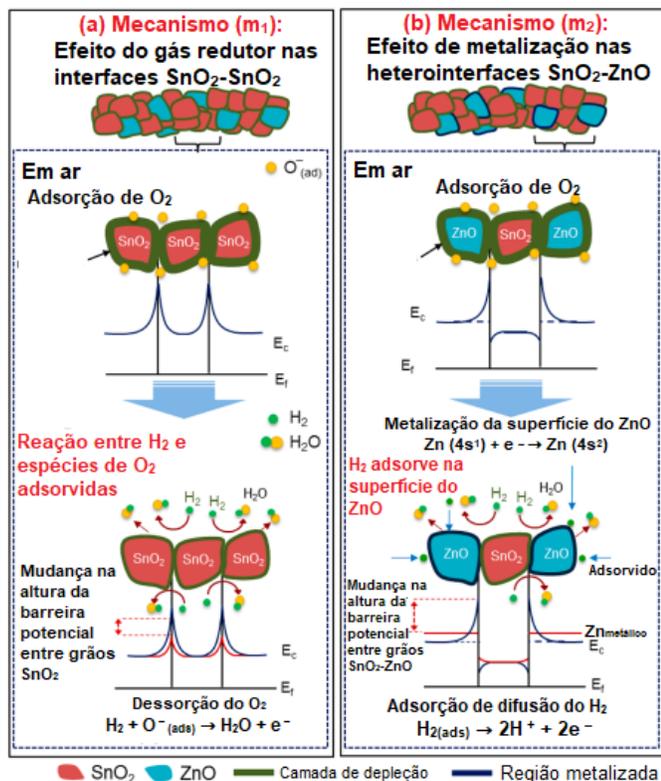


Figura XII - Diagrama esquemático do mecanismo bifuncional de detecção do gás H<sub>2</sub> usando nanofibras do composto SnO<sub>2</sub>-ZnO. (a) Mecanismo (m<sub>1</sub>): efeito do gás redutor nas interfaces SnO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> e (b) Mecanismo (m<sub>2</sub>): efeito da metalização na interface SnO<sub>2</sub>-ZnO. Adaptada de Katoch, Kim [105].

De acordo com este mecanismo, quando os nanogrãos n-SnO<sub>2</sub> entram em contato com os nanogrãos de n-ZnO a diferença entre a energia mínima necessária para remover um elétron das duas superfícies ou função de trabalho (do inglês “workfunction”) resulta em um fluxo de elétrons unidirecional, levando, em última instância, ao igualamento dos níveis de Fermi dos dois materiais [124, 125]. Isto resulta no dobramento das bandas de energia nas interfaces ZnO/SnO<sub>2</sub>. As heterojunções melhoram a performance sensora por meio da modulação da resistência (ou da concentração de portadores de carga) [126, 127]. A melhora da resposta sensora a gases das heterojunções SnO<sub>2</sub>-ZnO pode ser explicada em função da transferência de cargas que corre facilmente nas interfaces ZnO/SnO<sub>2</sub> [128, 129]. Além disso, as características sensoras destas heterojunções também dependem da natureza química das espécies gasosas e das interações entre estas e a superfície. Por exemplo, o mecanismo de sensoramento de compostos SnO<sub>2</sub>-ZnO ao etanol envolve principalmente a decomposição e oxidação do etanol devido às propriedades catalíticas das superfícies dos grãos de SnO<sub>2</sub> (de caráter ácido) e de ZnO (de caráter básico) [114, 124, 130].

O segundo mecanismo (m<sub>2</sub>) envolve principalmente a modulação adicional da resistência entre os grãos de ZnO e SnO<sub>2</sub>, resultando na formação de Zn metálico na superfície dos grãos de ZnO na presença de H<sub>2</sub> (Figura XII (b)). A

metalização da superfície do ZnO ocorre pela adsorção de átomos de hidrogênio nas posições do oxigênio em superfícies não polares de ZnO [131-138]. A formação do zinco metálico se dá então pela interação entre o H<sub>2</sub> e os oxigênios na rede do ZnO. Uma forte hibridização ocorre entre os orbitais *s* do H e os orbitais *p* do O, onde os estados energéticos O-*p* localizados no nível de Fermi são deslocados para níveis energéticos mais baixos. Por conta dessa forte hibridização entre os orbitais H-*s* e O-*p*, uma deslocalização de cargas ocorre entre o Zn e a ligação O – H, que passam a ocupar parcialmente os estados 4*s* e 3*d* dos átomos de Zn da superfície, levando em consequência à redução parcial do Zn<sup>2+</sup> para Zn metálico. Os estados 4*s* e 3*d* do Zn metálico contribuem para a condução elétrica na superfície do ZnO [105, 133].

Foi mostrado que a presença de impurezas de H na superfície do ZnO induz esse óxido metálico a se comportar como um semiconductor do tipo n por meio da promoção de um nível doador logo abaixo da banda de condução do ZnO [131, 137]. Essa interação não ocorre com a maioria dos materiais semicondutores e, desta forma, o ZnO pode ser usado com sucesso na detecção do gás H<sub>2</sub> [133]. A adsorção do H nos átomos de oxigênio da superfície do ZnO e a consequente formação de Zn metálico foi comprovada por meio de cálculos de estruturas de bandas [131, 134] e, de forma geral, o átomo de H doa um elétron para o ZnO e forma fortes ligações O – H [133]. Por outro lado, o gás H<sub>2</sub> interage mais fortemente com as espécies iônicas de oxigênio adsorvidas na superfície do SnO<sub>2</sub> e somente em altas temperaturas (450 °C) foi observada a formação de Sn metálico na presença do gás H<sub>2</sub>, num processo dependente do tamanho dos grãos (quanto menor o tamanho dos grãos maior é a formação de Sn metálico) [139]. Assim, a conversão parcial do óxido metálico no metal base ocorre mais facilmente para o ZnO do que para o SnO<sub>2</sub>.

Desta forma, com a exposição ao gás H<sub>2</sub>, a transformação de semiconductor para metal ocorre na superfície do ZnO. Com isso, a heterojunção entre o ZnO e o SnO<sub>2</sub> é destruída e passa a existir um transporte acelerado de elétrons do Zn metálico para a superfície do SnO<sub>2</sub>. Isto reduz a resistência do sensor. Quando o gás H<sub>2</sub> é removido e ar é fornecido, o Zn metálico é oxidado para formar ZnO novamente, desta forma estabelecendo a configuração de bandas original. Portanto, as transições semiconductor-metal na superfície do ZnO possibilitam um significativo ajuste da resistência de nanocompostos SnO<sub>2</sub>-ZnO e, consequentemente, melhoram a resposta sensora [105].

Outros trabalhos na literatura relatam a síntese de nanofibras de compostos SnO<sub>2</sub>-ZnO para aplicação em sensores de gases. Yan, Ma [124] sintetizaram nanofibras heteroestruturadas de SnO<sub>2</sub>-ZnO e aplicaram no sensoramento de etanol. As nanofibras de SnO<sub>2</sub>-ZnO apresentaram resposta sensora muito superior a de nanofibras de ZnO e de SnO<sub>2</sub> isoladas na mesma temperatura de operação (300 °C) e mesma concentração gasosa (100 ppm de etanol). Guo and Wang [125] prepararam nanocompostos SnO<sub>2</sub>-ZnO a partir da funcionalização de nanofibras de SnO<sub>2</sub> com nanoesferas de ZnO. Estes nanocompostos foram

testados no sensoriamento de etanol e mostraram excelentes respostas sensoras quando comparadas às nanofibras de SnO<sub>2</sub> não funcionalizadas com ZnO e às nanoesferas de ZnO. As melhores respostas sensoras a 20 ppm de etanol para os nanocompósitos SnO<sub>2</sub>-ZnO, as nanofibras de SnO<sub>2</sub> e as nanoesferas de ZnO foram de 97,5, 31,2 e 49,3, respectivamente. Essas respostas foram medidas para as temperaturas de operação ótimas de cada sensor que foram 210 °C, 150 °C e 270 °C, respectivamente. Mais recentemente, Sayago, Hontañón [140] compararam a resposta sensora ao gás NO<sub>2</sub> de sensores obtidos a partir de nanofibras de ZnO e do compósito ZnO-SnO<sub>2</sub> e verificaram que os sensores de nanofibras ZnO-SnO<sub>2</sub> apresentaram resposta sensora muito superior a 50 ppb de NO<sub>2</sub> na temperatura de 300 °C do que os sensores de nanofibras de ZnO testados.

Um outro aditivo muito usado para aperfeiçoar a capacidade sensitiva de nanofibras de SnO<sub>2</sub> é o cobre (Cu) ou o óxido de cobre (CuO). Choi, Zhang [141] sintetizaram nanofibras de SnO<sub>2</sub> funcionalizadas com nanopartículas de CuO por eletrofiliação e determinaram a performance sensora destas nanoestruturas ao gás H<sub>2</sub>S. Os sensores apresentaram uma surpreendente resposta sensora de  $1,98 \times 10^4$  a 10 ppm de H<sub>2</sub>S a 300 °C. A extraordinária resposta sensora ao gás H<sub>2</sub>S por parte dos sensores de nanofibras de SnO<sub>2</sub> funcionalizadas com CuO pode ser entendida em função de heterojunções p-n entre o CuO (semicondutor do tipo p) e o SnO<sub>2</sub> (semicondutor do tipo n) [142]. A formação dessa junção p-n leva a um aumento da resistência do sensor. No entanto, quando o sensor é exposto ao gás H<sub>2</sub>S, CuO é parcialmente convertido em CuS, que consiste em um material com elevada condutividade elétrica. Este processo pode ser descrito pela reação [142]



Como resultado desse processo, a camada de depleção eletrônica formada na junção p-n é destruída e, semelhantemente ao mecanismo m<sub>2</sub> descrito acima para o Zn, um transporte de elétrons passa a existir entre CuS e o SnO<sub>2</sub>, levando a uma diminuição da resistência elétrica do sensor. Quando o H<sub>2</sub>S é removido e ar atmosférico é introduzido, o CuS é convertido de volta a CuO, de acordo com a equação



Por meio desta reação, a junção p-n é novamente estabelecida e a resistência é aumentada num processo reversível que é facilitado por altas temperaturas. Assim, o tempo de recuperação é acelerado por meio do uso de temperaturas de operação mais elevadas [141].

A resposta dos sensores de nanofibras de SnO<sub>2</sub> não funcionalizadas por CuO foi de 20, muito mais baixa do que aquela dos sensores de CuO-SnO<sub>2</sub>. Neste caso, o mecanismo de detecção do gás H<sub>2</sub>S envolve a reação deste gás com as espécies de O<sub>2</sub> adsorvidas na superfície do SnO<sub>2</sub>, levando à liberação de elétrons de volta para a banda de condução e ao consequente aumento da condutividade. Isto ocorre de acordo com a reação 13 [11]



Em outro trabalho, Choi e colaboradores [143] reportaram respostas sensoras ao gás H<sub>2</sub>S ainda mais elevadas usando nanocompósitos fibrosos de SnO<sub>2</sub>-CuO. As melhores respostas sensoras foram obtidas para os sensores de compósitos nanofibrosos com frações atômicas de 0,5 para o CuO. A resposta foi de ~3000 a 10 ppm de H<sub>2</sub>S na temperatura de 150 °C, enquanto que para o nanocompósito 0,1CuO-0,9SnO<sub>2</sub>, operando nas mesmas condições, a resposta foi de apenas ~25.

Bai, Guo [144] sintetizaram nanofibras do compósito SnO<sub>2</sub>-CuO para aplicação na detecção do gás CO. A Figura XIII (a) apresenta as respostas típicas das nanofibras de CuO-SnO<sub>2</sub> com diversos teores de CuO a 10 ppm do gás CO e em função da temperatura de operação, obtidas neste trabalho. Como se observa, as propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub> ao gás CO foi melhorada pela incorporação do CuO. A melhor resposta foi obtida para a composição contendo 30 wt% de CuO, a qual mostrou uma resposta de ~95 à temperatura de operação de 235 °C. Este valor, quando comparado ao resultado obtido para o CuO e o SnO<sub>2</sub> puros, foi cerca de 16 e 2,5 vezes mais elevado e a temperatura de operação ótima baixou de 295 °C para 235 °C, o que possibilita uma redução da energia consumida no processo de sensoriamento do CO. A Figura XIII (b) mostra as respostas sensoras das nanofibras de SnO<sub>2</sub> contendo 30 wt% CuO a 100 ppm dos gases etanol, metanol, tolueno, acetona e formaldeído e a 10 ppm do gás CO na temperatura de operação de 235 °C. Como pode ser observado, a resposta do compósito 30 wt% CuO-SnO<sub>2</sub> a 100 ppm de CO é significativamente mais elevada do que as respostas do mesmo compósito a 100 ppm dos outros gases testados. Este resultado demonstra a elevada seletividade do sensor de nanofibras SnO<sub>2</sub> contendo 30 wt% de CuO ao gás CO.

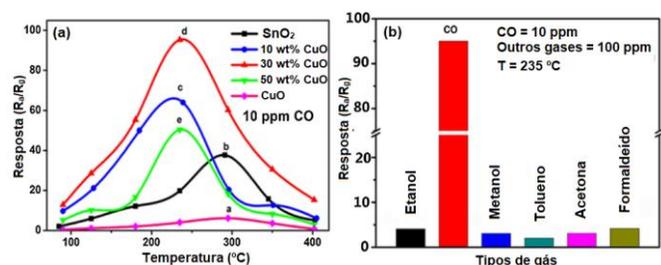


Figura XIII - (a) Respostas dos sensores de nanofibras de CuO, SnO<sub>2</sub>, 10 wt% CuO-SnO<sub>2</sub>, 30 wt% CuO-SnO<sub>2</sub> e 50 wt% CuO-SnO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas a 10 ppm do gás CO. (b) Comparação entre as respostas do sensor de nanofibras de 30 wt% CuO-SnO<sub>2</sub> a 100 ppm de diferentes tipos de gases e a 10 ppm do gás CO na temperatura de operação de 235 °C. Adaptada de Bai, Guo [144].

Ao contrário do que foi observado por Choi, Katoch [143] para o sensoriamento do gás H<sub>2</sub>S, onde a resposta sensora das fibras de SnO<sub>2</sub> aumentou com o aumento da fração mássica de CuO até 0,5. Bai, Guo [144] reportaram uma diminuição na resposta sensora do gás CO quando a fração de CuO passou para 0,5. Como pode ser observado na

Figura XIII (a), a resposta sensora de fibras de CuO puras é muito baixa quando comparada às fibras de SnO<sub>2</sub> e dos compósitos CuO-SnO<sub>2</sub>. Desta forma, a menor resposta sensora das nanofibras do compósito contendo 50 wt% CuO pode estar associado à elevado teor de CuO no compósito, o qual tem baixa resposta sensora. Isto foi observado em outros nanocompósitos como o SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> [50] e pela adição de NiO ao SnO<sub>2</sub> [78].

Uma diversidade de outros trabalhos reportaram a síntese nanofibras de SnO<sub>2</sub> modificadas pela adição de diversos materiais com excelentes características sensoras. Jang, Landau [145] sintetizaram nanofibras de SnO<sub>2</sub> funcionalizadas com nanopartículas de platina (Pt) que apresentaram capacidade de sensoriamento de baixíssimas concentrações (entre 0,125 e 2,5 ppm) dos gases H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO e SO<sub>2</sub>. Nesse sentido, melhorias na capacidade de sensoriamento de nanofibras de SnO<sub>2</sub> ao tolueno também foram conseguidas por meio da adição de nanopartículas de Pt [106, 108]. Katoch, Byun [109] obtiveram nanofibras de SnO<sub>2</sub> funcionalizadas com ouro (Au) pelo processo de eletrofiação, as quais apresentaram excelente performance sensora a 5 ppm do gás CO na temperatura de operação de 300 °C. Nanofibras de SnO<sub>2</sub> funcionalizadas com paládio (Pd) com elevada resposta sensora ao gás acetona foram preparadas por Tang, Wang [110]. A melhor resposta sensora foi obtida para a adição de 1,5 mol% de Pd e com o sensor operando na temperatura de 275 °C. Jiang, Zhao [32] prepararam nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com európio (Eu) e aplicaram no sensoriamento de acetona. Os resultados mostraram melhora das propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub> pela dopagem e a melhor resposta sensora ( $R_a/R_g = 32,2$ ) foi obtida para as nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com 2 mol% de Eu e para a temperatura de operação de 280 °C. Essa resposta foi cerca de duas vezes superior ao do sensor de SnO<sub>2</sub> puro nas mesmas condições de operação. Kou, Xie [33] sintetizaram nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com diferentes concentrações de ródio (Rh) (0,2 a 1,0 mol% de Rh). Os sensores de nanofibras de SnO<sub>2</sub> dopadas com 0,5 mol% de Rh apresentaram resposta sensora de 60,6, a qual foi ~10 vezes superior à resposta dos sensores de SnO<sub>2</sub> não dopado. Lu, Ding [107] produziram nanofibras de SnO<sub>2</sub> incorporadas com nanopartículas de Pt com boa performance sensora ao gás CH<sub>4</sub>.

Muito embora nanofibras de SnO<sub>2</sub> possuam áreas superficiais relativamente elevadas, inerentes à sua morfologia nanoestruturada caracterizada por pequenos diâmetros e grandes comprimentos, percebe-se que, para a sua aplicação prática em sensores de gás, estes nanomateriais requerem processos de modificação superficial para aumentar a área de contato com o gás alvo ou ainda a adição de elementos como dopantes, catalizadores superficiais ou formando nanocompósitos com o SnO<sub>2</sub>, que tem a função de melhorar as propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub>. Por essa razão e com o intuito de aumentar ainda mais a performance sensora do SnO<sub>2</sub>, muitas pesquisas tem recorrido a preparação de nanofibras com morfologia tubular (oca), uma vez que estas nanoestruturas ocas apresentam maior área superficial específica.

#### 4.1.2 Sensores de nanofibras com morfologia tubular

Os métodos usuais de preparação de nanofibras com morfologia oca ou tubular por eletrofiação, como vimos, envolvem o uso de materiais sacrificiais, métodos de separação de fase (como o uso de polímeros imiscíveis) ou ainda o uso de duas ou mais soluções passando por tubulações distintas no processo de eletrofiação para formar as nanofibras *core-shell*. Essas nanoestruturas, por apresentarem maior área superficial específica, são capazes de oferecer muito mais sítios reativos do que as nanofibras sólidas tradicionais e, por conseguinte, induzem a sensores com capacidade de sensoriamento superiores. Além disso, nanofibras ocas de semicondutores metálicos possuem maior possibilidade de modulação da camada de carga espacial, maior facilidade de transporte eletrônico (tendo em visto os canais internos) e menor caminho de difusão para difusão de íons e elétrons [64].

Diante disto, uma diversidade de trabalhos vem abordando a síntese e aplicação de nanofibras de dióxido de estanho com morfologia tubular em sensores de gás. As pesquisas envolvem tanto a preparação de nanofibras de SnO<sub>2</sub> não dopadas ou aditivadas [9, 62, 63, 76, 146], quanto a preparação destas nanoestruturas dopadas com diversos elementos metálicos [34, 78, 147-149], modificadas superficialmente pela adição de nanopartículas metálicas ou de óxidos metálicos [74, 111] e a obtenção de nanocompósitos fibrosos de SnO<sub>2</sub> com outros óxidos [50, 60, 61, 150, 151].

Micro e nanofibras sólidas e ocas de SnO<sub>2</sub> foram preparadas por eletrofiação coaxial e testadas no sensoriamento de diferentes tipos de gases (NO, HCHO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e etanol) [76]. A Figura XIV mostra as fibras sólidas e ocas obtidas por Cao, Zhang [76], as quais apresentaram-se aleatoriamente orientadas e com diâmetros entre 400 nm e 750 nm. Uma comparação entre os diâmetros destas fibras e os diâmetros obtidos em outros trabalhos pode ser vista na Tabela IV.

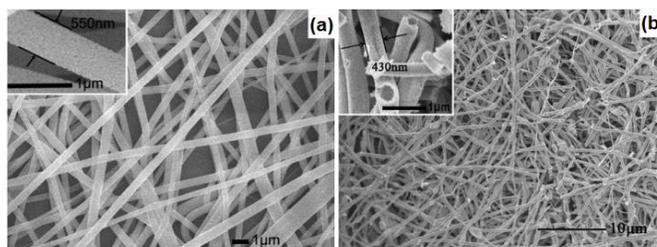


Figura XIV - Imagens de MEV de fibras de SnO<sub>2</sub> sólidas (a) e ocas (b) obtidas por eletrofiação simples e coaxial respectivamente.

Adaptada de Cao, Zhang [76].

As fibras obtidas por Cao, Zhang [76] apresentaram diâmetros numa faixa mais elevada do que as fibras obtidas em outros trabalhos recentes da literatura; a formação de fibras com largos diâmetros pode estar relacionada a altas concentrações poliméricas na solução precursora [9, 152]. Como se vê, existe uma redução nos diâmetros das fibras ocas após a calcinação, que ocorre pela eliminação de material orgânico. Os diâmetros das fibras calcinadas variaram de 80 a

750 nm e dependem fortemente da concentração polimérica da solução precursora [9]. He, Wan [153] estabeleceu uma relação entre o diâmetro ( $d$ ) de fibras eletrofiadas e a concentração do polímero na solução ( $C$ ) da seguinte forma

$$d \propto C^{\delta} \quad (15)$$

Onde  $\delta$  é um expoente que depende do tipo de polímero.  $\delta$  assume valor 6 para a poliacrilonitrila e 3 para o poliuretano, por exemplo.

É interessante notar também que as fibras ocas apresentaram diâmetros numa faixa mais larga do que as fibras sólidas, o que pode ser averiguado analisando as Tabelas III e IV. Isto provavelmente se deve ao menor encolhimento dessas fibras na calcinação e aos maiores diâmetros das fibras ocas não calcinadas.

Tabela IV - Diâmetro de fibras ocas de SnO<sub>2</sub> obtidas por eletrofição.

Material	Diâmetro das fibras não calcinadas (nm)	Diâmetro das fibras após a calcinação (nm)	Espessura de parede (nm)	Referências
SnO <sub>2</sub>	400-600	300-500	15-20	[39]
SnO <sub>2</sub>	50-300	-	-	[171]
SnO <sub>2</sub>	800-1100	400-750	-	[76]
SnO <sub>2</sub>	-	80-100	~20	[56]
SnO <sub>2</sub>	-	80-400	-	[9]
SnO <sub>2</sub>	-	~200	20-30	[146]
Pd/SnO <sub>2</sub>	-	100-200	-	[74]
ZnO/SnO <sub>2</sub>	~200	~150	~20	[151]
TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	-	~450	50	[61]
SnO <sub>2</sub> /óxido e grafeno	-	80-100	-	[63]
CuO/SnO <sub>2</sub>	-	~200	-	[111]

Os sensores preparados a partir das fibras de SnO<sub>2</sub> ocas mostraram maior resposta sensora do que os obtidos a partir de fibras sólidas para diversas concentrações de etanol, como está evidenciado na Figura XV (a). Uma comparação entre as respostas sensoras ao gás etanol e a outros tipos de gases pode ser vista na Figura XV (b).

Como se vê, os sensores, tanto de fibras sólidas quanto de fibras ocas, apresentam resposta sensora superior ao gás

etanol, sendo que os sensores de fibras ocas apresentam performance muito maior do que a daqueles de fibras não ocas (cerca de 3,5 vezes superior). A maior resposta sensora das fibras ocas ao etanol foi associada à maior área superficial destas fibras [56], de forma que estas fibras podem reagir com uma quantidade maior de moléculas gasosas do que as fibras sólidas, resultando em uma maior sensibilidade a este gás [76].

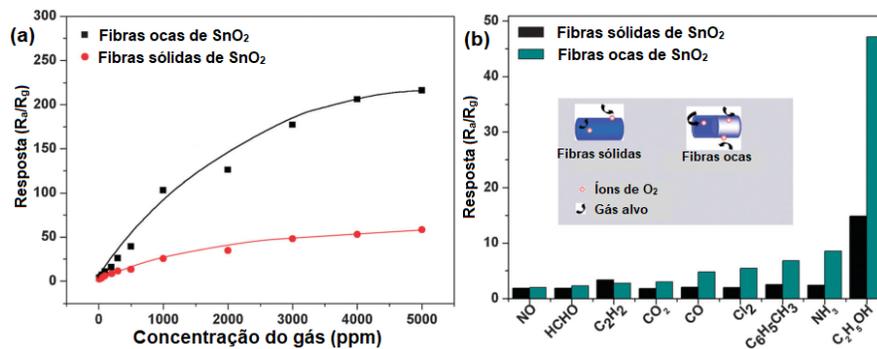


Figura XV – (a) Dependência da resposta dos sensores obtidos a partir de fibras sólidas e ocas de SnO<sub>2</sub> em relação à concentração de etanol na temperatura de operação de 260 °C. (b) Respostas dos sensores de fibras de SnO<sub>2</sub> sólidas e ocas a 500 ppm de diversos gases na temperatura de operação de 260 °C. Adaptado de Cao, Zhang [76].

Cheng, Ma [146] também prepararam nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub> por eletrofição e aplicaram no sensoriamento de etanol. A Figura XVI (a) apresenta uma imagem típica de MEV das nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub> produzidas pelos autores, na qual

pode ser vista a morfologia oca das fibras. A performance destas fibras no sensoriamento de 500 ppm de etanol em diferentes temperaturas é mostrada na Figura XVI (b).

Observa-se que a temperatura de operação ótima para estes sensores é de 300 °C, aonde a resposta é máxima.

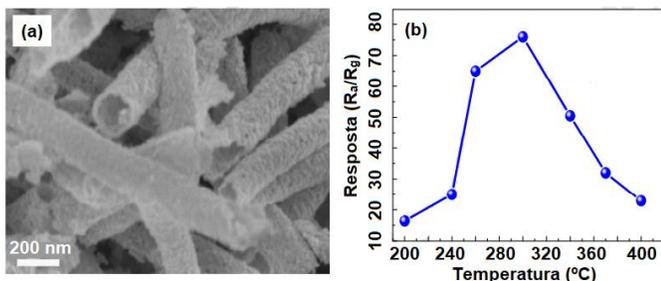


Figura XVI - (a) Imagem típica de MEV de nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub>. (b) Resposta do sensor preparado a 500 ppm de etanol em diferentes temperaturas de operação. Adaptado de Cheng, Ma [146].

Como já discutido, elevadas áreas superficiais são essenciais para produzir sensores com melhor performance sensora. Diante disto, Fan, He [62] sintetizaram nanofibras hierárquicas ocas de SnO<sub>2</sub> combinando a técnica de eletrofiação com a corrosão com plasma de oxigênio e a pulverização catódica (do inglês *sputtering*). A corrosão com plasma de oxigênio foi feita em nanofibras de PVP para produzir um molde hierárquico de PVP. Em seguida, uma camada de SnO<sub>2</sub> foi depositada na superfície deste molde usando pulverização catódica (*sputtering*), que foi posteriormente tratada termicamente a 600 °C para obter as nanofibras hierárquicas de SnO<sub>2</sub> (Figura XVII). A eliminação do molde de PVP na calcinação possibilitou a formação de uma morfologia tubular, como é mostrado esquematicamente na Figura XVII e na Figura XVIII (f). Diferentes tempos de

ataque corrosivo com plasma de O<sub>2</sub> e de *sputtering* foram utilizados, produzindo diferentes morfologias.

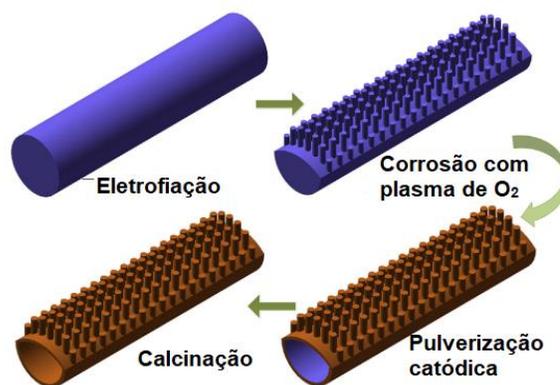


Figura XVII - Esquema ilustrativo da preparação de nanofibras hierárquicas de SnO<sub>2</sub> combinando as técnicas de eletrofiação, corrosão com plasma de O<sub>2</sub> e pulverização catódica. Adaptada de Fan, He [62].

A Figura XVIII mostra a morfologia das nanofibras obtidas nas diferentes condições de síntese. As fibras sem a corrosão por plasma de O<sub>2</sub> apresentam superfície lisa (Figura XVIII (a)), enquanto as fibras com diferentes tempos de ataque com plasma de O<sub>2</sub> mostram superfície rugosa e formada por estruturas semelhantes a ramos, compondo estruturas hierárquicas (Figura XVIII (b-e)).

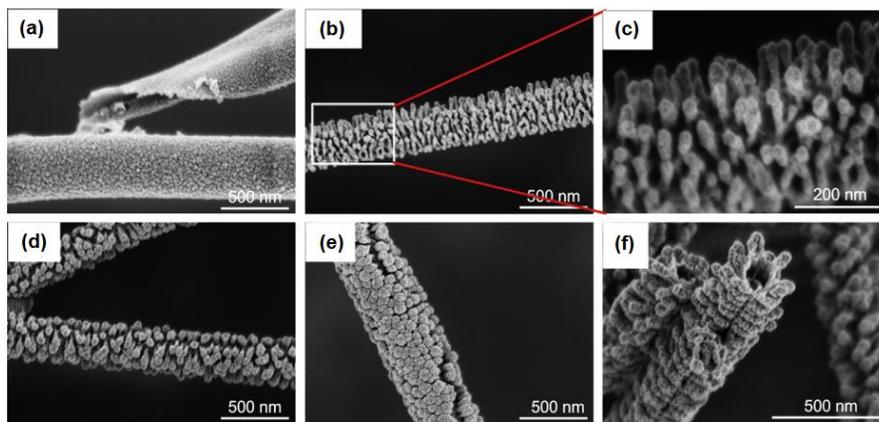


Figura XVIII - Imagens de MEV de nanofibras de SnO<sub>2</sub> com: (a) ataque com plasma de 0 s e sputtering de 190 s, (b) e (c) ataque com plasma de 30 s e sputtering de 190 s, (d) ataque com plasma de 30 s e sputtering de 480 s, e (e) ataque com plasma de 30 s e sputtering de 960 s. Vista transversal da amostra da com ataque de 30 s e sputtering de 480 s. Adaptada de Fan, He [62].

Como no caso das nanofibras sólidas, a introdução de aditivos seja como dopantes, nanopartículas superficiais ou formando compósitos, levam a uma melhora nas propriedades sensoras das nanofibras ocas. Com base nisso, Qin, Xu [50] prepararam nanofibras porosas e ocas de compósitos CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> com diversos teores de CeO<sub>2</sub> (0, 3, 5, 7 e 10 mol%) para aplicação em sensores de H<sub>2</sub>S e etanol. Essas nanofibras apresentaram boa performance sensora a 20 ppm do gás H<sub>2</sub>S e

a 200 ppm de etanol, como mostra a Figura XX. É bem conhecido que o CeO<sub>2</sub> nanoestruturado possui uma grande quantidade de vacâncias de oxigênio e capacidade pseudoinfinita de troca entre os estados de oxidação Ce<sup>4+</sup> e Ce<sup>3+</sup> [5, 154]. Assim, a introdução do CeO<sub>2</sub> pode melhorar as características sensoras do SnO<sub>2</sub> [149, 155]. Com se vê na Figura XX, a adição de 3 mol% de CeO<sub>2</sub> melhora consideravelmente a resposta sensora ao gás H<sub>2</sub>S e a

temperatura de operação ótima para o sensor foi de  $\sim 210$  °C. No entanto, adições de teores mais elevados de  $\text{CeO}_2$  proporcionam o efeito inverso e a resposta sensora de nanofibras de  $\text{SnO}_2$  diminui drasticamente. Com relação ao etanol, existe uma tendência de aumento da resposta sensora com o aumento da concentração molar de  $\text{CeO}_2$  até 7 mol%.

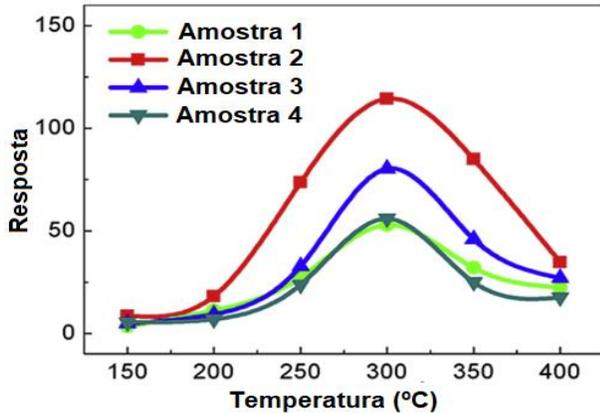


Figura XIX - Resposta dos sensores obtidos a partir de nanofibras ocas não hierárquicas e hierárquicas de  $\text{SnO}_2$  a 1000 ppm de etanol. Amostra 1: ataque por plasma de 0 s e sputtering de 90 s; Amostra 2: ataque por plasma de 30 s e sputtering de 190 s; Amostra 3: ataque por plasma de 30 s e sputtering de 480 s; Amostra 4: ataque por plasma de 30 s e sputtering de 960 s. Adaptada de Fan, He [62].

A introdução de 10 mol% de  $\text{CeO}_2$  leva a uma queda na performance de sensoriamento de nanofibras de  $\text{SnO}_2$ . Segundo Qin, Xu [50], a adição excessiva de Ce leva à formação de grande quantidade de  $\text{CeO}_2$  no nanocompósito, que por sua vez, dificulta a transferência de elétrons no sensor de gás, já que o  $\text{CeO}_2$  possui condutividade relativamente baixa. A temperatura de operação ótima para a detecção de etanol foi estipulada como sendo 370 °C, com pode ser visto na Figura XX. Nesta temperatura, a resposta sensora é máxima e começa a decair. O aumento da resposta sensora aos gases  $\text{H}_2\text{S}$  e etanol com o aumento da temperatura está relacionado à oxidação destes gases na presença de ar e alta temperatura.

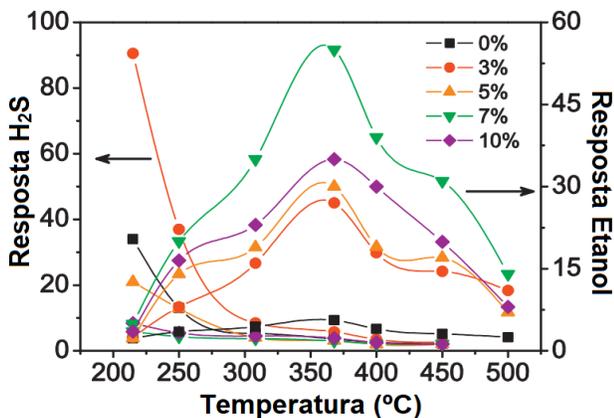


Figura XX - Respostas dos sensores de nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$ - $\text{CeO}_2$  a 20 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  e 200 ppm de etanol em função da temperatura de operação do sensor. Adaptado de Qin, Xu [50].

Com se sabe, o mecanismo de sensoriamento do  $\text{SnO}_2$  pode ser atribuído, principalmente, à adsorção e dessorção de moléculas gasosas na superfície do material sensor, que causa uma diferença de resistência na presença de ar e do gás alvo [32, 33, 103, 156]. As vacâncias de oxigênio podem influenciar significativamente o processo de adsorção de moléculas gasosas. Nas nanofibras de  $\text{SnO}_2$ - $\text{CeO}_2$  produzidas por Qin, Xu [50], a presença de íons  $\text{O}^-$  e  $\text{O}^{2-}$  e de hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) adsorvidos quimicamente na superfície do  $\text{SnO}_2$  foi confirmada por meio da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS). A presença destes íons é indicada por um pico no espectro de XPS em 531,5 eV [157, 158]. Os resultados de XPS também confirmaram a presença do Sn, Ce e O, com picos relativos aos íons  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$ . A adição do Ce permite a melhora das propriedades sensoras ao etanol e ao  $\text{H}_2\text{S}$  porque introduz o par redox  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{4+}$  e promove também o aumento da razão  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ . A coexistência destes estados de oxidação e variação entre eles na superfície do material promove muitas vacâncias adicionais e o  $\text{Ce}^{4+}$  retiram elétrons da superfície para a conversão  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  [159]. Além disso, o  $\text{CeO}_2$  é também um ótimo material sensor que funciona semelhantemente ao  $\text{SnO}_2$  [155, 160]. Desta forma, comparado ao sensor de  $\text{SnO}_2$  puro, os sensores de nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$ - $\text{CeO}_2$  mostram mais eficiência na detecção de gases como etanol e  $\text{H}_2\text{S}$ . Aliado a isto, as nanofibras ocas, como vimos, apresentam elevada razão área/volume, além de possuírem canais por onde os gases podem difundir e entrar em contato mais prontamente com a superfície. Isto promove uma melhora ainda mais significativa da resposta sensora.

A dopagem é um dos métodos mais abordados para melhorar a resposta sensora de nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$ . Mohanapriya, Segawa [149] prepararam sensores de etanol a partir de nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  dopado com diversas concentrações de cério (Ce). Os sensores de  $\text{SnO}_2$  dopado com 6 mol% de Ce apresentaram os melhores resultados, com uma resposta cerca de 10 vezes superior àquela dos sensores de nanofibras de  $\text{SnO}_2$  não dopado. Cheng, Ma [147] sintetizaram nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  dopado com ítrio (Y) que apresentaram alta sensibilidade ao gás acetona. As nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  dopadas com 0,4 wt.% Y exibiram a melhor resposta sensora ( $R_a/R_g = 174$ ) a 500 ppm do gás acetona na temperatura de operação de 300 °C. Comparada à melhor resposta sensora obtida para os sensores de nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  não dopado ( $R_a/R_g = 22,7$ ) foi cerca de 7,7 vezes maior. Nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  dopado com diversas frações molares de níquel (Ni) (0, 3, 5 e 10 mol% de Ni) e diâmetros variando entre 150 e 250 nm foram preparadas por Cheng, Wang [78] por meio do ajuste da concentração de  $\text{Ni}^{2+}$  na solução precursora no processo de eletrofiliação. As nanofibras não dopadas e dopadas com diversas concentrações de Ni são mostradas na Figura XXI. Com se vê, as nanofibras apresentam superfície rugosa e composta de diversos nanogrãos. A superfície rugosa e elevada área superficial de nanoestruturas ocas podem proporcionar melhores performances de sensoriamento [19, 23, 25, 26].

O gráfico da Figura XXII mostra as respostas sensoras de nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  não dopadas e dopadas com

diferentes concentrações de Ni a 100 ppm do gás acetona em diferentes temperaturas de operação. Como pode ser visto, existe uma melhora na resposta sensora do SnO<sub>2</sub> com o aumento do teor de Ni até 5 mol%. Acima deste valor, como está evidenciado pela dopagem com 10 mol% de Ni, a resposta sensora decai. Se a concentração de Ni no SnO<sub>2</sub> aumenta muito, clusters de NiO começam a se formar e o diâmetro destes clusters aumenta com o aumento do teor de Ni acima do limite de solubilidade do Ni no SnO<sub>2</sub>. Desta forma, uma diminuição na resposta ao gás acetona ocorre e deve a dois fatores: (1) largos clusters de NiO podem causar uma diminuição na transdução elétrica de nanofibras de SnO<sub>2</sub>, ou seja, na capacidade deste material de converter sinais elétricos e (2) outro efeito que pode ocorrer é a decomposição da acetona na superfície dos clusters de NiO, formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e sem produzir sinal elétrico algum [78, 161].

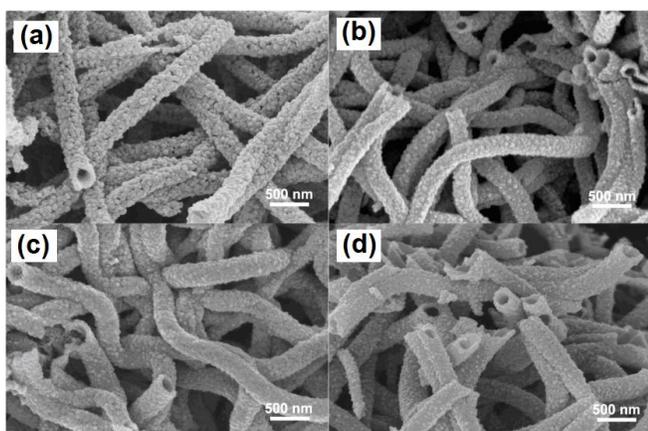


Figura XXI - Imagens de MEV de nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub> não dopado (a) e dopado com: (b) 3 mol% de Ni, (c) 5 mol% de Ni e (d) 10 mol% de Ni obtidas por eletrofição. Adaptado de Cheng, Wang [78].

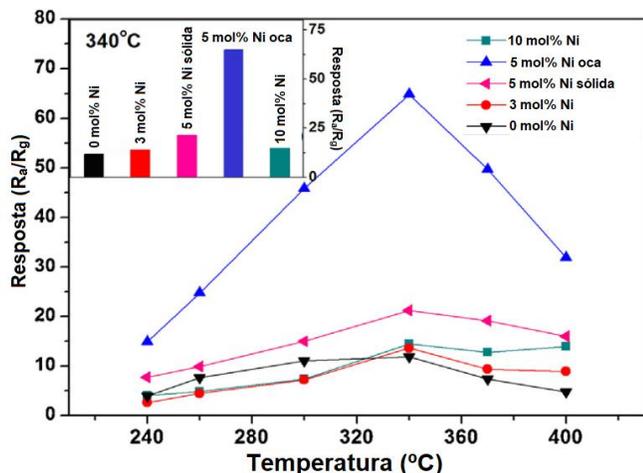


Figura XXII - Respostas sensoras de nanofibras ocas e não ocas de SnO<sub>2</sub> não dopadas e dopadas com Ni a 100 ppm de acetona e em diferentes temperaturas de operação. O gráfico de barras no canto superior esquerdo mostra as respostas sensoras na temperatura de operação de 340 °C, determinada como sendo a temperatura ótima de operação. Adaptada de Cheng, Wang [78].

A melhor resposta sensora, então, foi obtida para a dopagem com 5 mol% Ni e a temperatura ótima de operação, determinada pelo ponto de máxima resposta, foi de 340 °C para todos os sensores. Para efeito de comparação, sensores de nanofibras sólidas de SnO<sub>2</sub> dopado com 5 mol% de Ni também foram preparados e testados na detecção de acetona nas mesmas condições de teste. Como se vê na Figura XXII, a resposta sensora de nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub> dopadas com 5 mol% Ni é superior à de nanofibras de 5 mol% Ni-SnO<sub>2</sub> não ocas. Isto mostra que nanofibras ocas são mais vantajosas do que nanofibras sólidas na detecção de acetona, uma vez que a sua estrutura aberta e bem definida de canais permite uma maior difusão de moléculas gasosas e ainda apresentam maior área superficial ativa para reação entre essas moléculas gasosas e o SnO<sub>2</sub> [78].

A adição de pequenas quantidades de Ni proporciona melhora nas propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub> uma vez que vacâncias de oxigênio são geradas para compensação de cargas. Este processo ocorre pela substituição parcial dos íons Sn<sup>4+</sup> por íons Ni<sup>2+</sup> na matriz do SnO<sub>2</sub>, de acordo com a reação [117]



Essas vacâncias de O<sub>2</sub> são essenciais para a detecção de gases, principalmente porque permitem a adsorção de moléculas de oxigênio, influenciando a resistência elétrica. Além disso, uma fase secundária de NiO pode se formar nas camadas tubulares das fibras de SnO<sub>2</sub> formando junções p-n localizadas [121], como no caso de nanocompósitos de SnO<sub>2</sub>-ZnO, contribuindo para o aumento da barreira potencial e, em consequência, levando a melhores respostas sensoras.

A preparação de nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub> funcionalizadas com outros elementos e a formação de nanocompósitos fibrosos de SnO<sub>2</sub> também é uma estratégia recorrente para produzir sensores mais efetivos. Lin, Wei [74] produziram nanofibras ocas de SnO<sub>2</sub> funcionalizadas com nanopartículas de paládio (Pd) com propriedades sensoras melhoradas a vapores de formaldeído. Além disso, a temperatura ótima de operação dos sensores passou de 180 °C a 160 °C pela adição de nanopartículas de Pd. A resposta sensora a 100 ppm de formaldeído nessas temperaturas passou de 5,4 (nanofibras sem Pd) para 18,8 pela adição de Pd. O sensoriamento de nanofibras ocas de Pd-SnO<sub>2</sub> foi associado aos mecanismos de adsorção de íons de O<sub>2</sub> na superfície do SnO<sub>2</sub> e posterior reação destes com as moléculas do formaldeído. A adsorção de moléculas gasosas é melhorada pela maior área superficial de fibras ocas e as melhores propriedades de transporte destas quando comparadas a nanofibras sólidas [162]. A reação do formaldeído com os íons de O<sub>2</sub> na superfície do SnO<sub>2</sub> na temperatura de operação do sensor ocorre da seguinte forma [163]



As nanopartículas de Pd tem um papel importante na determinação das propriedades sensoras de nanofibras de SnO<sub>2</sub>, em virtude da diferença de gaps de energia entre o

$\text{SnO}_2$  ( $E = 3,6$  eV) e o  $\text{PdO}$  ( $E = 5,12$  eV), os elétrons no  $\text{SnO}_2$  tendem a fluir para o  $\text{PdO}$ , levando à formação de uma barreira de Schottky e aumento da camada de depleção eletrônica na interface  $\text{SnO}_2$ - $\text{PdO}$ . Isto leva a uma maior resistência nas fibras de  $\text{Pd-SnO}_2$  quando comparadas às fibras de  $\text{SnO}_2$ . Quando expostas ao formaldeído, as nanofibras de  $\text{Pd-SnO}_2$  podem gerar uma maior diferença de resistência do que as nanofibras não funcionalizadas com Pd, ou seja, tem-se respostas sensoras mais elevadas [74]. Além disso, as nanopartículas de Pd tem excelentes propriedades catalíticas e atuam promovendo a ionização das moléculas de  $\text{O}_2$  [164], facilitando a adsorção destas na superfície do  $\text{SnO}_2$ .

Wan, Ma [151] fabricaram sensores de etanol a partir de nanofibras de  $\text{ZnO-SnO}_2$  porosas e ocas por eletrofiliação. A

Figura XXIII (a) mostra uma imagem típica de MET das nanofibras de  $\text{ZnO-SnO}_2$  produzidas, evidenciando a morfologia porosa e rugosa destas. Os resultados também mostram que estas nanofibras são compostas de nanopartículas com tamanhos variando entre 5-20 nm e a parede, como pode ser vista no detalhe da Figura XXIII, apresenta uma espessura de  $\sim 20$  nm. A Figura XXIII (b) exibe as respostas do sensor obtido a 200 ppm de etanol em diferentes temperaturas de operação. Como pode ser observado, a máxima resposta sensora ocorre na temperatura de  $260$  °C. A elevada resposta sensora destas fibras pode estar associada à larga área superficial proporcionada por fibras ocas (superfície interna e externa), porosas e com elevada rugosidade superficial. Além disso, nanofibras consistindo de inúmeros pequenos cristais podem facilitar a transferência de moléculas de etanol e melhorar a taxa de transporte de portadores de carga através das barreiras ao longo de fibras ocas [165]. Por outro lado, heterojunções são formadas entre o  $\text{ZnO}$  e o  $\text{SnO}_2$ , levando ao aumento da resposta sensora, como foi visto na seção 4.1.1.

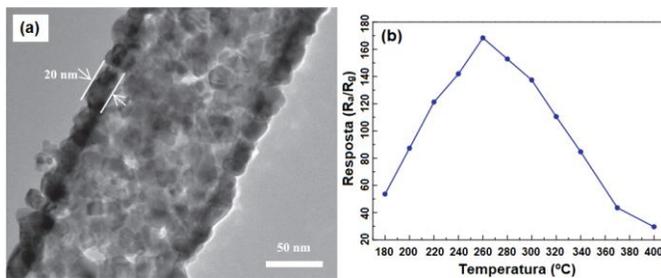


Figura XXIII - (a) Imagem típica de MET de nanofibras ocas de  $\text{ZnO-SnO}_2$  e (b) Resposta sensora de nanofibras de  $\text{ZnO-SnO}_2$  a 200 ppm de etanol em diferentes temperaturas de operação. Adaptado de Wan, Ma [151].

Mais recentemente Yang, Gao [111] prepararam nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  modificadas com  $\text{CuO}$  com elevada seletividade ao gás  $\text{H}_2\text{S}$ . A Figura XXIV mostra uma típica imagem de MEV das nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  modificadas com  $\text{CuO}$  (a) e a resposta sensora a diversos tipos de gases

(b). Como visto antes, o mecanismo responsável pelas elevadas respostas sensoras de nanofibras de  $\text{SnO}_2$  aditivadas com  $\text{CuO}$  é a formação de heterojunções p-n na interface p- $\text{CuO}$ /n- $\text{SnO}_2$ . A formação de junções p-n cria regiões de depleção eletrônicas extras em atmosferas ricas em  $\text{O}_2$ , levando a altas resistências elétricas. Com a exposição ao gás  $\text{H}_2\text{S}$ , grandes quantidades de elétrons são liberadas, diminuindo a resistência elétrica do sensor. Além disso, como ressaltado anteriormente, pode ocorrer a formação de  $\text{CuS}$  que tem alta condutividade e leva à quebra parcial das heterojunções p-n e à uma diminuição ainda maior da resistência do material sob exposição ao gás  $\text{H}_2\text{S}$ . Todos estes fatores contribuem para a maior resposta sensora das fibras de  $\text{CuO-SnO}_2$  a este gás, quando comparada às respostas a outros tipos de gases (Figura XXIV (b)).

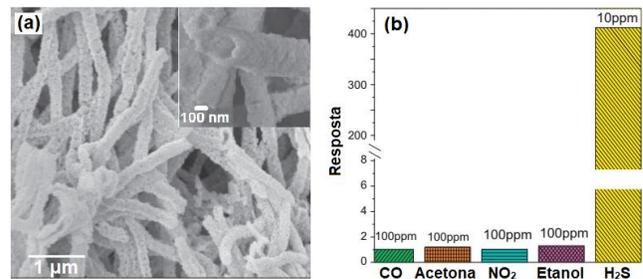


Figura XXIV - (a) Imagem de MEV de nanofibras ocas de  $\text{SnO}_2$  modificadas com  $\text{CuO}$ . Adaptada de Yang, Gao [111].

Na Tabela V é apresentado um resumo da performance sensora de nanofibras sólidas e ocas de  $\text{SnO}_2$  a diversos tipos de gases. Esta tabela apresenta as respostas sensoras, a concentração do gás e a temperatura de operação otimizada para o  $\text{SnO}_2$  não dopado, dopado, funcionalizado/modificado com nanopartículas de óxidos metálicos e formando nanocompósitos com outros óxidos. As respostas sensoras diferem de gás para gás, uma vez que a interação de cada tipo de gás com a superfície do sensor é diferente. Como pode ser visto, a maioria das pesquisas recentes em sensores preparados a partir de nanofibras de  $\text{SnO}_2$  se concentram no sensoriamento dos gases etanol e acetona. Para cada tipo de gás as respostas variam muito e dependem da concentração do gás, da morfologia (sólida, oca, alinhada ou não alinhada), da presença de aditivos (dopantes, modificadores superficiais, nanocompósitos) e suas quantidades e da forma como estes aditivos estão presentes no material. Muito embora nanofibras ocas possuam área superficial mais elevada do que nanofibras sólidas [71], o tipo e quantidade de aditivo parece ter um efeito mais pronunciado sobre a resposta sensora do que a morfologia do material, como se observa na Tabela V. A formação de nanocompósitos com  $\text{ZnO}$  e a funcionalização com  $\text{CuO}$  ou  $\text{Au}$  parecem produzir um melhora mais significativa nas propriedades sensoras do  $\text{SnO}_2$ .

Tabela V - Performance dos sensores de nanofibras de SnO<sub>2</sub> sólidas e ocas a diferentes tipos de gases. Esta tabela está organizada de acordo com o tipo de gás e por ano de publicação, seguindo a sequência de nanofibras sólidas e depois ocas não dopadas, dopadas, modificadas e os nanocompósitos por último.

Material sensor	Morfologia	Gas	Concentração (ppm)	Temperatura de operação (°C)	Resposta *	Referência
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras sólidas	NO <sub>2</sub>	2,5	150	57	[145]
SnO <sub>2</sub> dopado com Ni	Nanofibras sólidas	NO <sub>2</sub>	20	250	90,3	[104]
SnO <sub>2</sub> dopado com 8 at% LaOCl	Nanofibras sólidas	CO <sub>2</sub>	1000	300	3,7	[156]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras sólidas	H <sub>2</sub> S	10	300	19800	[141]
SnO <sub>2</sub> modificado por CuO	Nanofibras sólidas	H <sub>2</sub> S	1	300	12500	[141]
Nanocompósito 0,5CuO-0,5SnO <sub>2</sub>	Nanofibras sólidas	H <sub>2</sub> S	Não especificada	150	~3000	[143]
SnO <sub>2</sub> modificado com CuO	Nanofibras ocas	H <sub>2</sub> S	10	125	410	[111]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras sólidas e bem alinhadas	Etanol	100	300	56	[172]
SnO <sub>2</sub> dopado com 1 at% Sr	Nanofibras sólidas e não orientadas	Etanol	100	260	19	[103]
SnO <sub>2</sub> dopado com 3 mol% Co	Nanofibras sólidas	Etanol	100	300	40,1	[100]
Nanocompósito ZnO-SnO <sub>2</sub>	Nanofibras sólidas	Etanol	20	210	97,5	[125]
SnO <sub>2</sub>	Micro/nanofibras ocas	Etanol	500	260	47,14	[76]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas	Etanol	500	300	76	[146]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras hierárquicas ocas	Etanol	100	300	37	[62]
SnO <sub>2</sub> dopado com 6 mol% Ce	Nanofibras ocas	Etanol	50**	250	250-300	[149]
SnO <sub>2</sub> dopado com 0,6 wt% Pr	Nanofibras ocas	Etanol	200	300	64,3	[148]
SnO <sub>2</sub> dopado com 1 wt% Yb	Nanofibras ocas	Etanol	500	340	170	[34]
Nanocompósito SnO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas	Etanol	200	370	~55	[50]
Nanocompósito ZnO-SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas	Etanol	20	260	83	[151]
SnO <sub>2</sub> dopado com Co	Nanofibras sólidas não orientadas	CH <sub>4</sub>	20	300	30	[102]
SnO <sub>2</sub> modificado com 20 mol% PtO	Nanofibras sólidas	CH <sub>4</sub>	1	350	1,11	[107]
SnO <sub>2</sub> funcionalizado com 0,1 wt% Pt	Nanofibras sólidas	H <sub>2</sub>	2,5	300	16,6	[145]
Nanocompósito 0,10ZnO-0,90SnO <sub>2</sub>	Nanofibras sólidas	H <sub>2</sub>	10	300	168,6	[105]
SnO <sub>2</sub>	Nanofibras ocas e bem alinhadas	H <sub>2</sub>	1% de H <sub>2</sub>	150	2,4	[9]
SnO <sub>2</sub> modificado com 1,7 at% Au	Nanofibras sólidas	CO	5	300	84	[109]
Nanocompósito SnO <sub>2</sub> -30 wt% CuO	Nanofibras sólidas	CO	10	235	95	[144]
SnO <sub>2</sub> dopado com 2 mol% Eu	Nanofibras sólidas	acetona	100	280	32,2	[32]
SnO <sub>2</sub> dopado com Ca e Au	Nanofibras sólidas	acetona	100	180	62	[167]
SnO <sub>2</sub> dopado com 0,5 mol% Rh	Nanofibras sólidas	acetona	50	200	60,6	[33]
SnO <sub>2</sub> modificado com 1,5 mol% Pd	Nanofibras sólidas	acetona	20	275	23,8	[110]
SnO <sub>2</sub> dopado com 5 at% Ni	Nanofibras ocas	acetona	100	340	64,9	[78]
SnO <sub>2</sub> dopado com 0,4 wt% Y	Nanofibras ocas	acetona	500	300	174	[147]
SnO <sub>2</sub> funcionalizado com nanopartículas de Pd	Nanofibras ocas	formaldeído	100	160	18,8	[74]
SnO <sub>2</sub> /óxido de grafeno	Nanofibras ocas	formaldeído	100	120	32	[63]

\*Melhor resposta sensora; \*\* Não está claro no artigo a concentração do gás testado

## Conclusão

Este trabalho apresenta uma revisão dos progressos recentes em sensores de gases obtidos a partir de nanofibras sólidas e com morfologia tubular de SnO<sub>2</sub>: não dopado, dopado, formando nanocompósitos com outros materiais e modificado com nanopartículas de óxidos metálicos. Uma breve discussão a respeito do método de eletrospinning para obtenção de nanofibras sólidas e ocas e sobre o mecanismo de detecção de gases do dióxido de estanho também foi apresentada.

As pesquisas recentes têm focado na produção de nanofibras de SnO<sub>2</sub> com diferentes morfologias – tais como nanofibras sólidas, ocas, porosas e rugosas – e diâmetros que variam de 30 nm a 750 nm, visando otimizar a performance nas aplicações em sensores. Além disso, a modificação de nanofibras de SnO<sub>2</sub> com diferentes aditivos tem sido bastante investigada. A introdução de aditivos nas nanofibras de SnO<sub>2</sub>, seja como dopante ou como uma segunda fase tem efeito significativo nas propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub>. Atualmente, busca-se compreender melhor o mecanismo segundo o qual alguns aditivos produzem melhoras nas propriedades sensoras do SnO<sub>2</sub>, descobrir novos aditivos e otimizar o teor dos aditivos já utilizados para o SnO<sub>2</sub> quando do seu uso em nanofibras. Os principais aditivos que vêm sendo estudados para melhorar a resposta sensora de nanofibras de SnO<sub>2</sub>, são: o ZnO, CuO e Au, em virtude de serem aqueles que vêm produzindo as melhores respostas sensoras. Estes aditivos estão presentes principalmente como modificadores superficiais ou formando nanocompósitos com o SnO<sub>2</sub>.

Apesar dos avanços tecnológicos na otimização das propriedades sensoras de nanofibras de SnO<sub>2</sub>, muito ainda precisa ser compreendido a respeito do princípio de funcionamento de sensores fabricados a partir destes materiais. Contudo, as nanofibras de SnO<sub>2</sub> como materiais sensores promovem boas performances sensoras e podem abrir caminhos para novos desenvolvimentos neste campo tecnológico.

## Referências

- [1] Viter, R., Katoch, A., Kim, S. S. Grain size dependent bandgap shift of SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Metals and Materials International*, 20, 163-7, 2014.
- [2] Park, J. Y., Asokan, K., Choi, S.-W., Kim, S. S. Growth kinetics of nanograins in SnO<sub>2</sub> fibers and size dependent sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 152, 254-60, 2011.
- [3] Zhao, Y.-X., Zhou, X.-H., Li, L., Xu, W., Kang, W.-M., Cheng, B.-W. Preparation of porous CeO<sub>2</sub>/CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibers via electro-blown spinning method. *Materials Letters*, 164, 460-3, 2016.
- [4] Gu, Y., Shen, H., Li, L., Liu, W., Wang, W., Xu, D. Electrospinning synthesis and photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub>:xEu<sup>3+</sup> nanofibers. *Chemical Research in Chinese Universities*, 30, 879-84, 2014.
- [5] Firmino, H. C. T., Nascimento, E. P., Neves, G. A., Menezes, R. R. Atividade antimicrobiana de nanopartículas de óxido de cério. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 1, 64-95, 2017.
- [6] Cheng, J. P., Wang, J., Li, Q. Q., Liu, H. G., Li, Y. A review of recent developments in tin dioxide composites for gas sensing application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 1-22, 2016.
- [7] Liang, D., Liu, S., Guo, Y., Wang, Z., Jiang, W., Liu, C., Ding, W., Wang, H., Wang, N., Zhang, Z. Crystalline size-control of SnO<sub>2</sub> nanoparticles with tunable properties prepared by HNO<sub>3</sub>-ethanol assisted precipitation. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 118-25, 2017.
- [8] Wang, H., Rogach, A. L. Hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures: recent advances in design, synthesis, and applications. *Chemistry of Materials*, 26, 123-33, 2013.
- [9] Ab Kadir, R., Li, Z., Sadek, A. Z., Abdul Rani, R., Zoofakar, A. S., Field, M. R., Ou, J. Z., Chrimes, A. F., Kalantar-Zadeh, K. Electrospun granular hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers hydrogen gas sensors operating at low temperatures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 3129-39, 2014.
- [10] Mohanapriya, P., Sathish, C. I., Pradeepkumar, R., Segawa, H., Yamaura, K., Watanabe, K., Natarajan, T. S., Jaya, N. V. Optical and magnetic studies of electrospun Mn-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofiber dilute magnetic semiconductor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13, 5391-400, 2013.
- [11] Sukunta, J., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Phanichphant, S., Liewhiran, C. Highly-sensitive H<sub>2</sub>S sensors based on flame-made V-substituted SnO<sub>2</sub> sensing films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 242, 1095-107, 2016.
- [12] Rajeshwaran, P., Sivaranjan, A. Influence of Mn doping on structural, optical and acetone gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by a novel microwave technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 539-46, 2015.
- [13] Thungon, P. D., Kakoti, A., Ngashangva, L., Goswami, P. Advances in developing rapid, reliable and portable detection systems for alcohol. *Biosensors and Bioelectronics*, 97, 83-99, 2017.
- [14] Wang, Y., Wang, X., Yi, G., Xu, Y., Zhou, L., Wei, Y. Synthesis of layered hierarchical porous SnO<sub>2</sub> for enhancing gas sensing performance. *Journal of Porous Materials*, 23, 1459-66, 2016.
- [15] Liu, L., Shu, S., Zhang, G., Liu, S. Highly selective sensing of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, HCHO, and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O gases by controlling SnO<sub>2</sub> nanoparticle vacancies. *ACS Applied Nano Materials*, 1, 31-7, 2018.
- [16] Suematsu, K., Shin, Y., Hua, Z., Yoshida, K., Yuasa, M., Kida, T., Shimanoe, K. Nanoparticle cluster gas sensor: controlled clustering of SnO<sub>2</sub> nanoparticles

- for highly sensitive toluene detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 5319-26, 2014.
- [17] Wei, Y., Chen, C., Yuan, G., Gao, S. SnO<sub>2</sub> nanocrystals with abundant oxygen vacancies: preparation and room temperature NO<sub>2</sub> sensing. *Journal of Alloys and Compounds*, 681, 43-9, 2016.
- [18] Zhang, W., Yang, B., Liu, J., Chen, X., Wang, X., Yang, C. Highly sensitive and low operating temperature SnO<sub>2</sub> gas sensor doped by Cu and Zn two elements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 982-9, 2017.
- [19] Qiang, Z., Ma, S. Y., Jiao, H. Y., Wang, T. T., Jiang, X. H., Jin, W. X., Yang, H. M., Chen, H. Highly sensitive and selective ethanol sensors using porous SnO<sub>2</sub> hollow spheres. *Ceramics International*, 42, 18983-90, 2016.
- [20] Zeng, W., Li, T., Li, T., Hao, J., Li, Y. Template-free synthesis of highly ethanol-response hollow SnO<sub>2</sub> spheres using hydrothermal process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 1192-7, 2015.
- [21] Li, Z., Yi, J. Enhanced ethanol sensing of Ni-doped SnO<sub>2</sub> hollow spheres synthesized by a one-pot hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 96-103, 2017.
- [22] Lu, Z., Zhou, Q., Xu, L., Gui, Y., Zhao, Z., Tang, C., Chen, W. Synthesis and characterization of highly sensitive hydrogen (H<sub>2</sub>) sensing device based on Ag doped SnO<sub>2</sub> nanospheres. *Materials*, 11, 492, 2018.
- [23] Zhang, J., Guo, J., Xu, H., Cao, B. Reactive-template fabrication of porous SnO<sub>2</sub> nanotubes and their remarkable gas-sensing performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 7893-8, 2013.
- [24] Zhao, N., Chen, Z., Zeng, W. Enhanced H<sub>2</sub>S sensor based on electrospun mesoporous SnO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 9152-7, 2015.
- [25] Bulemo, P. M., Cho, H.-J., Kim, N.-H., Kim, I.-D. Mesoporous SnO<sub>2</sub> nanotubes via electrospinning-etching route: highly sensitive and selective detection of H<sub>2</sub>S molecule. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 26304-13, 2017.
- [26] Li, R., Chen, S., Lou, Z., Li, L., Huang, T., Song, Y., Chen, D., Shen, G. Fabrication of porous SnO<sub>2</sub> nanowires gas sensors with enhanced sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 252, 79-85, 2017.
- [27] Li, S.-H., Meng, F.-F., Chu, Z., Luo, T., Peng, F.-M., Jin, Z. Mesoporous SnO<sub>2</sub> nanowires: synthesis and ethanol sensing properties. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2017, 2017.
- [28] Li, W. Q., Ma, S. Y., Luo, J., Mao, Y. Z., Cheng, L., Gengzang, D. J., Xu, X. L., Yan, S. H. Synthesis of hollow SnO<sub>2</sub> nanobelts and their application in acetone sensor. *Materials Letters*, 132, 338-41, 2014.
- [29] Qin, Z., Liu, Y., Chen, W., Wu, Y., Li, S. The highly promotive sensing performance of a single cerium doped SnO<sub>2</sub> nanobelt sensor to ethanol. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 52, 75-81, 2016.
- [30] Suman, P. H., Felix, A. A., Tuller, H. L., Varela, J. A., Orlandi, M. O. Comparative gas sensor response of SnO<sub>2</sub>, SnO and Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobelts to NO<sub>2</sub> and potential interferences. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 122-7, 2015.
- [31] Chen, W., Liu, Y., Qin, Z., Wu, Y., Li, S., Gong, N. Improved ethanediol sensing with single Yb ions doped SnO<sub>2</sub> nanobelt. *Ceramics International*, 42, 10902-7, 2016.
- [32] Jiang, Z., Zhao, R., Sun, B., Nie, G., Ji, H., Lei, J., Wang, C. Highly sensitive acetone sensor based on Eu-doped SnO<sub>2</sub> electrospun nanofibers. *Ceramics International*, 42, 15881-8, 2016.
- [33] Kou, X., Xie, N., Chen, F., Wang, T., Guo, L., Wang, C., Wang, Q., Ma, J., Sun, Y., Zhang, H. Superior acetone gas sensor based on electrospun SnO<sub>2</sub> nanofibers by Rh doping. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 256, 861-9, 2018.
- [34] Wang, T. T., Ma, S. Y., Cheng, L., Luo, J., Jiang, X. H., Jin, W. X. Preparation of Yb-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers with an enhanced ethanol-gas sensing performance by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 216, 212-20, 2015.
- [35] Hu, J., Zou, C., Su, Y., Li, M., Yang, Z., Ge, M., Zhang, Y. One-step synthesis of 2D C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-tin oxide gas sensors for enhanced acetone vapor detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 253, 641-51, 2017.
- [36] Yu, H., Yang, T., Zhao, R., Xiao, B., Li, Z., Zhang, M. Fast formaldehyde gas sensing response properties of ultrathin SnO<sub>2</sub> nanosheets. *RSC Advances*, 5, 104574-81, 2015.
- [37] He, H., Shi, L., Fang, Y., Li, X., Song, Q., Zhi, L. Mass production of multi-channeled porous carbon nanofibers and their application as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *Small*, 10, 4671-6, 2014.
- [38] Wu, Y., Jiang, Y., Shi, J., Gu, L., Yu, Y. Multichannel porous TiO<sub>2</sub> hollow nanofibers with rich oxygen vacancies and high grain boundary density enabling superior sodium storage performance. *Small*, 13, 2017.
- [39] Cho, N. G., Yang, D. J., Jin, M.-J., Kim, H.-G., Tuller, H. L., Kim, I.-D. Highly sensitive SnO<sub>2</sub> hollow nanofiber-based NO<sub>2</sub> gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160, 1468-72, 2011.
- [40] Hwang, I.-S., Kim, S.-J., Choi, J.-K., Jung, J.-J., Yoo, D. J., Dong, K.-Y., Ju, B.-K., Lee, J.-H. Large-

- scale fabrication of highly sensitive SnO<sub>2</sub> nanowire network gas sensors by single step vapor phase growth. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 165, 97-103, 2012.
- [41] Ohlmaier-Delgadillo, F., Castillo-Ortega, M. M., Ramírez-Bon, R., Armenta-Villegas, L., Rodríguez-Félix, D. E., Santacruz-Ortega, H., del Castillo-Castro, T., Santos-Sauceda, I. Photocatalytic properties of PMMA-TiO<sub>2</sub> class I and class II hybrid nanofibers obtained by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 2016.
- [42] Ding, B., Wang, M., Wang, X., Yu, J., Sun, G. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. *Materials Today*, 13, 16-27, 2010.
- [43] Zhou, X.-h., Ju, J.-g., Li, Z.-h., Zhang, M.-l., Deng, N.-p., Cheng, B.-w., Kang, W.-m. Design and fabrication of flexible mesoporous Si-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine fibers by electro-blow spinning (EBS) technique. *Ceramics International*, 43, 9729-37, 2017.
- [44] Liu, H.-Y., Chen, Y., Liu, G.-S., Pei, S.-G., Liu, J.-Q., Ji, H., Wang, R.-D. Preparation of high-quality zirconia fibers by super-high rotational centrifugal spinning of inorganic sol. *Materials and Manufacturing Processes*, 28, 133-8, 2013.
- [45] [45] Quintero, F., Mann, A. B., Pou, J., Lusquiños, F., Riveiro, A. Rapid production of ultralong amorphous ceramic nanofibers by laser spinning. *Applied Physics Letters*, 90, 1-3, 2007.
- [46] Costa, D. L., Leite, R. S., Neves, G. A., de Lima Santana, L. N., Medeiros, E. S., Menezes, R. R. Synthesis of TiO<sub>2</sub> and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. *Materials Letters*, 183, 109-13, 2016.
- [47] Farias, R. M. d. C., Severo, L. L., Costa, D. L. d., Medeiros, E. S. d., Glenn, G. M., Santata, L. N. d. L., Neves, G. d. A., Kiminami, R. H. G. A., Menezes, R. R. Solution blow spun spinel ferrite and highly porous silica nanofibers. *Ceramics International*, 44, 10984-9, 2018.
- [48] Santos, A. M. C., Mota, M. F., Leite, R. S., Neves, G. A., Medeiros, E. S., Menezes, R. R. Solution blow spun titania nanofibers from solutions of high inorganic/organic precursor ratio. *Ceramics International*, 44, 1681-9, 2018.
- [49] Zdraveva, E., Fang, J., Mijovic, B., Lin, T. Electrospun nanofibers. In: Bhat G, editor. *Structure and properties of high-performance fibers*: Elsevier; 2017. p. 267-300.
- [50] Qin, W., Xu, L., Song, J., Xing, R., Song, H. Highly enhanced gas sensing properties of porous SnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite nanofibers prepared by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 231-7, 2013.
- [51] Shaikh, F. I., Chikhale, L. P., Mulla, I. S., Suryavanshi, S. S. Synthesis, characterization and enhanced acetone sensing performance of Pd loaded Sm doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics International*, 43, 10307-15, 2017.
- [52] Lu, Y., Wang, P.-J., Zhang, C.-W., Feng, X.-Y., Jiang, L., Zhang, G.-L. First-principle study on the electronic and optical properties of Mn-doped SnO<sub>2</sub>. *Physica B: Condensed Matter*, 406, 3137-41, 2011.
- [53] Liewhiran, C., Tamaekong, N., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Phanichphant, S. Ultra-sensitive H<sub>2</sub> sensors based on flame-spray-made Pd-loaded SnO<sub>2</sub> sensing films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 893-905, 2013.
- [54] Wu, R.-J., Lin, D.-J., Yu, M.-R., Chen, M. H., Lai, H.-F. Ag@ SnO<sub>2</sub> core-shell material for use in fast-response ethanol sensor at room operating temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 178, 185-91, 2013.
- [55] Khajavi, R., Abbasipour, M. Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers. *Scientia Iranica*, 19, 2029-34, 2012.
- [56] Wang, L., Luo, X., Zheng, X., Wang, R., Zhang, T. Direct annealing of electrospun synthesized high-performance porous SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers for gas sensors. *RSC Advances*, 3, 9723-8, 2013.
- [57] Jeong, Y. J., Koo, W.-T., Jang, J.-S., Kim, D.-H., Kim, M.-H., Kim, I.-D. Nanoscale PtO<sub>2</sub> catalysts-loaded SnO<sub>2</sub> multichannel nanofibers toward highly sensitive acetone sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 2016-25, 2018.
- [58] Huang, Z.-X., Wu, J.-W., Wong, S.-C., Qu, J.-P., Srivatsan, T. The technique of electrospinning for manufacturing core-shell nanofibers. *Materials and Manufacturing Processes*, 33, 202-19, 2018.
- [59] McCann, J. T., Chen, J. I. L., Li, D., Ye, Z.-G., Xia, Y. Electrospinning of polycrystalline barium titanate nanofibers with controllable morphology and alignment. *Chemical Physics Letters*, 424, 162-6, 2006.
- [60] Tang, W., Wang, J., Yao, P., Li, X. Hollow hierarchical SnO<sub>2</sub>-ZnO composite nanofibers with heterostructure based on electrospinning method for detecting methanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 543-9, 2014.
- [61] Ahn, K., Pham-Cong, D., Choi, H. S., Jeong, S.-Y., Cho, J. H., Kim, J., Kim, J.-P., Bae, J.-S., Cho, C.-R. Bandgap-designed TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> hollow hierarchical nanofibers: synthesis, properties, and their photocatalytic mechanism. *Current Applied Physics*, 16, 251-60, 2016.
- [62] Fan, X.-X., He, X.-L., Li, J.-P., Gao, X.-G., Jia, J. Ethanol sensing properties of hierarchical SnO<sub>2</sub> fibers fabricated with electrospun

- polyvinylpyrrolidone template. *Vacuum*, 128, 112-7, 2016.
- [63] Wang, D., Zhang, M., Chen, Z., Li, H., Chen, A., Wang, X., Yang, J. Enhanced formaldehyde sensing properties of hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers by graphene oxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 250, 533-42, 2017.
- [64] Homaeigohar, S., Davoudpour, Y., Habibi, Y., Elbahri, M. The electrospun ceramic hollow nanofibers. *Nanomaterials*, 7, 383, 2017.
- [65] Doshi, J., Reneker, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 35, 151-60, 1995.
- [66] Angamma, C. J., Jayaram, S. H. A theoretical understanding of the physical mechanisms of electrospinning. *Proc ESA Annual Meeting on Electrostatics2011*. p. 14-6.
- [67] Taylor, G. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences*, 280, 383-97, 1964.
- [68] Zhang, Y., Li, J., An, G., He, X. Highly porous SnO<sub>2</sub> fibers by electrospinning and oxygen plasma etching and its ethanol-sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144, 43-8, 2010.
- [69] Chen, P.-C., Shen, G., Zhou, C. Chemical sensors and electronic noses based on 1-D metal oxide nanostructures. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 7, 668-82, 2008.
- [70] Ma, X., Song, H., Guan, C. Interfacial oxidation-dehydration induced formation of porous SnO<sub>2</sub> hollow nanospheres and their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 177, 196-204, 2013.
- [71] Wang, Z., Zhao, L., Wang, P., Guo, L., Yu, J. Low material density and high microwave-absorption performance of hollow strontium ferrite nanofibers prepared via coaxial electrospinning. *Journal of Alloys and Compounds*, 687, 541-7, 2016.
- [72] Zhang, Z., Li, X., Wang, C., Wei, L., Liu, Y., Shao, C. ZnO hollow nanofibers: fabrication from facile single capillary electrospinning and applications in gas sensors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19397-403, 2009.
- [73] Wang, X., Fan, H., Ren, P. Electrospinning derived hollow SnO<sub>2</sub> microtubes with highly photocatalytic property. *Catalysis Communications*, 31, 37-41, 2013.
- [74] Lin, Y., Wei, W., Li, Y., Li, F., Zhou, J., Sun, D., Chen, Y., Ruan, S. Preparation of Pd nanoparticle-decorated hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers and their enhanced formaldehyde sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 651, 690-8, 2015.
- [75] Pascariu, P., Airinei, A., Olaru, N., Petrila, I., Nica, V., Sacarescu, L., Tudorache, F. Microstructure, electrical and humidity sensor properties of electrospun NiO-SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 222, 1024-31, 2016.
- [76] Cao, J., Zhang, T., Li, F., Yang, H., Liu, S. Enhanced ethanol sensing of SnO<sub>2</sub> hollow micro/nanofibers fabricated by coaxial electrospinning. *New Journal of Chemistry*, 37, 2031-6, 2013.
- [77] Chang, W., Xu, F., Mu, X., Ji, L., Ma, G., Nie, J. Fabrication of nanostructured hollow TiO<sub>2</sub> nanofibers with enhanced photocatalytic activity by coaxial electrospinning. *Materials Research Bulletin*, 48, 2661-8, 2013.
- [78] Cheng, J. P., Wang, B. B., Zhao, M. G., Liu, F., Zhang, X. B. Nickel-doped tin oxide hollow nanofibers prepared by electrospinning for acetone sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 78-85, 2014.
- [79] Chen, H., Wang, N., Di, J., Zhao, Y., Song, Y., Jiang, L. Nanowire-in-microtube structured core/shell fibers via multifluidic coaxial electrospinning. *Langmuir*, 26, 11291-6, 2010.
- [80] Abideen, Z. U., Kim, J.-H., Lee, J.-H., Kim, J.-Y., Mirzaei, A., Kim, H. W., Kim, S. S. Electrospun metal oxide composite nanofibers gas sensors: a review. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 54, 366-79, 2017.
- [81] Li, Y., Wei, Q., Song, P., Wang, Q. Synthesis of porous SnO<sub>2</sub> nanocubes via selective leaching and enhanced gas-sensing properties. *Applied Surface Science*, 360, 1059-65, 2016.
- [82] Li, W., Ma, S., Li, Y., Yang, G., Mao, Y., Luo, J., Gengzang, D., Xu, X., Yan, S. Enhanced ethanol sensing performance of hollow ZnO-SnO<sub>2</sub> core-shell nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211, 392-402, 2015.
- [83] Li, S., Liu, Y., Wu, Y., Chen, W., Qin, Z., Gong, N., Yu, D. Highly sensitive formaldehyde resistive sensor based on a single Er-doped SnO<sub>2</sub> nanobelts. *Physica B: Condensed Matter*, 489, 33-8, 2016.
- [84] Li, T., Zeng, W., Long, H., Wang, Z. Nanosheet-assembled hierarchical SnO<sub>2</sub> nanostructures for efficient gas-sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231, 120-8, 2016.
- [85] Tiemann, M. Porous metal oxides as gas sensors. *Chemistry-A European Journal*, 13, 8376-88, 2007.
- [86] Drmosh, Q. A., Yamani, Z. H., Mohamedkhair, A. K., Hendi, A. H. Y., Hossain, M. K., Ibrahim, A. Gold nanoparticles incorporated SnO<sub>2</sub> thin film: highly responsive and selective detection of NO<sub>2</sub> at room temperature. *Materials Letters*, 214, 283-6, 2018.
- [87] Batzill, M., Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in surface science*, 79,

- 47-154, 2005.
- [88] Schipani, F., Miller, D. R., Ponce, M. A., Aldao, C. M., Akbar, S. A., Morris, P. A., Xu, J. C. Conduction mechanisms in SnO<sub>2</sub> single-nanowire gas sensors: An impedance spectroscopy study. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 99-108, 2017.
- [89] Ma, Y., Qu, Y., Zhou, W. Surface engineering of one-dimensional tin oxide nanostructures for chemical sensors. *Microchimica Acta*, 180, 1181-200, 2013.
- [90] Zhang, L., Yin, Y. Hierarchically mesoporous SnO<sub>2</sub> nanosheets: hydrothermal synthesis and highly ethanol-sensitive properties operated at low temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 185, 594-601, 2013.
- [91] Batzill, M. Surface science studies of gas sensing materials: SnO<sub>2</sub>. *Sensors*, 6, 1345-66, 2006.
- [92] Sun, Y.-F., Liu, S.-B., Meng, F.-L., Liu, J.-Y., Jin, Z., Kong, L.-T., Liu, J.-H. Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review. *Sensors*, 12, 2610-31, 2012.
- [93] Stanoiu, A., Somacescu, S., Calderon-Moreno, J. M., Teodorescu, V. S., Florea, O. G., Sackmann, A., Simion, C. E. Low level NO<sub>2</sub> detection under humid background and associated sensing mechanism for mesoporous SnO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231, 166-74, 2016.
- [94] Ogawa, H., Nishikawa, M., Abe, A. Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films. *Journal of Applied Physics*, 53, 4448-55, 1982.
- [95] Xu, C., Tamaki, J., Miura, N., Yamazoe, N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3, 147-55, 1991.
- [96] Chen, Y. J., Xue, X. Y., Wang, Y. G., Wang, T. H. Synthesis and ethanol sensing characteristics of single crystalline SnO<sub>2</sub> nanorods. *Applied Physics Letters*, 87, 233503, 2005.
- [97] Zheng, Y., Wang, J., Yao, P. Formaldehyde sensing properties of electrospun NiO-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 156, 723-30, 2011.
- [98] Fayat, J., Castro, M. S. Defect profile and microstructural development in SnO<sub>2</sub>-based varistors. *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 1585-91, 2003.
- [99] Zhou, Q., Chen, W., Xu, L., Kumar, R., Gui, Y., Zhao, Z., Tang, C., Zhu, S. Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO<sub>2</sub> nanomaterials. *Ceramics International*, 44, 4392-9, 2017.
- [100] Kou, X., Wang, C., Ding, M., Feng, C., Li, X., Ma, J., Zhang, H., Sun, Y., Lu, G. Synthesis of Co-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers and their enhanced gas-sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 236, 425-32, 2016.
- [101] Das, S., Jayaraman, V. SnO<sub>2</sub>: a comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*, 66, 112-255, 2014.
- [102] Chen, W., Zhou, Q., Xu, L., Wan, F., Peng, S., Zeng, W. Improved methane sensing properties of Co-doped SnO<sub>2</sub> electrospun nanofibers. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 4, 2013.
- [103] Jiang, Z., Jiang, T., Wang, J., Wang, Z., Xu, X., Wang, Z., Zhao, R., Li, Z., Wang, C. Ethanol chemiresistor with enhanced discriminative ability from acetone based on Sr-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 437, 252-8, 2015.
- [104] Li, W.-T., Zhang, X.-D., Guo, X. Electrospun Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanofiber array for selective sensing of NO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244, 509-21, 2017.
- [105] Katoch, A., Kim, J.-H., Kwon, Y. J., Kim, H. W., Kim, S. S. Bifunctional sensing mechanism of SnO<sub>2</sub>-ZnO composite nanofibers for drastically enhancing the sensing behavior in H<sub>2</sub> gas. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 11351-8, 2015.
- [106] Byun, J.-H., Katoch, A., Choi, S.-W., Kim, J.-H., Kim, S. S. A novel synthesis route for Pt-loaded SnO<sub>2</sub> nanofibers and their sensing properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 8253-7, 2014.
- [107] Lu, W., Ding, D., Xue, Q., Du, Y., Xiong, Y., Zhang, J., Pan, X., Xing, W. Great enhancement of CH<sub>4</sub> sensitivity of SnO<sub>2</sub> based nanofibers by heterogeneous sensitization and catalytic effect. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254, 393-401, 2018.
- [108] Kim, J.-H., Abideen, Z. U., Zheng, Y., Kim, S. S. Improvement of toluene-sensing performance of SnO<sub>2</sub> nanofibers by Pt functionalization. *Sensors*, 16, 1857, 2016.
- [109] [109] Katoch, A., Byun, J.-H., Choi, S.-W., Kim, S. S. One-pot synthesis of Au-loaded SnO<sub>2</sub> nanofibers and their gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 38-45, 2014.
- [110] [110] Tang, W., Wang, J., Qiao, Q., Liu, Z., Li, X. Mechanism for acetone sensing property of Pd-loaded SnO<sub>2</sub> nanofibers prepared by electrospinning: Fermi-level effects. *Journal of Materials Science*, 50, 2605-15, 2015.
- [111] Yang, J., Gao, C., Yang, H., Wang, X., Jia, J. High selectivity of a CuO modified hollow SnO<sub>2</sub> nanofiber gas sensor to H<sub>2</sub>S at low temperature. *The European Physical Journal Applied Physics*, 79, 1-5, 2017.
- [112] Feng, C., Li, X., Wang, C., Sun, Y., Zheng, J., Lu, G.

- Facile synthesis benzene sensor based on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers. *RSC Advances*, 4, 47549-55, 2014.
- [113] Cojocaru, B., Avram, D., Kessler, V., Parvulescu, V., Seisenbaeva, G., Tiseanu, C. Nanoscale insights into doping behavior, particle size and surface effects in trivalent metal doped SnO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*, 7, 9598, 2017.
- [114] Jinkawa, T., Sakai, G., Tamaki, J., Miura, N., Yamazoe, N. Relationship between ethanol gas sensitivity and surface catalytic property of tin oxide sensors modified with acidic or basic oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 155, 193-200, 2000.
- [115] Matsushima, S., Maekawa, T., Tamaki, J., Miura, N., Yamazoe, N. Role of additives on alcohol sensing by semiconductor gas sensor. *Chemistry Letters*, 18, 845-8, 1989.
- [116] Krivetskiy, V. V., Rumyantseva, M. N., Gaskov, A. M. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors. *Russian Chemical Reviews*, 82, 917, 2013.
- [117] Huang, S., Matsubara, K., Cheng, J., Li, H., Pan, W. Highly enhanced ultraviolet photosensitivity and recovery speed in electrospun Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanobelts. *Applied Physics Letters*, 103, 141108, 2013.
- [118] Azam, A., Ahmed, A. S., Ansari, M. S., Naqvi, A. H. Study of electrical properties of nickel doped SnO<sub>2</sub> ceramic nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 506, 237-42, 2010.
- [119] Guan, Y., Wang, D., Zhou, X., Sun, P., Wang, H., Ma, J., Lu, G. Hydrothermal preparation and gas sensing properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> hierarchical architectures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191, 45-52, 2014.
- [120] Sun, P., Zhou, X., Wang, C., Wang, B., Xu, X., Lu, G. One-step synthesis and gas sensing properties of hierarchical Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 32-9, 2014.
- [121] Liu, L., Zhang, Y., Wang, G., Li, S., Wang, L., Han, Y., Jiang, X., Wei, A. High toluene sensing properties of NiO-SnO<sub>2</sub> composite nanofiber sensors operating at 330° C. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160, 448-54, 2011.
- [122] Afzal, A., Cioffi, N., Sabbatini, L., Torsi, L. NO<sub>x</sub> sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: progress and perspectives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 171, 25-42, 2012.
- [123] Ruhland, B., Becker, T., Müller, G. Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO<sub>2</sub> surfaces. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 50, 85-94, 1998.
- [124] Yan, S. H., Ma, S. Y., Li, W. Q., Xu, X. L., Cheng, L., Song, H. S., Liang, X. Y. Synthesis of SnO<sub>2</sub>-ZnO heterostructured nanofibers for enhanced ethanol gas-sensing performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221, 88-95, 2015.
- [125] Guo, W., Wang, Z. Composite of ZnO spheres and functionalized SnO<sub>2</sub> nanofibers with an enhanced ethanol gas sensing properties. *Materials Letters*, 169, 246-9, 2016.
- [126] Song, X., Wang, Z., Liu, Y., Wang, C., Li, L. A highly sensitive ethanol sensor based on mesoporous ZnO-SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Nanotechnology*, 20, 075501, 2009.
- [127] Katoch, A., Choi, S.-W., Sun, G.-J., Kim, S. S. An approach to detecting a reducing gas by radial modulation of electron-depleted shells in core-shell nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 13588-96, 2013.
- [128] Park, J.-A., Moon, J., Lee, S.-J., Kim, S. H., Chu, H. Y., Zyung, T. SnO<sub>2</sub>-ZnO hybrid nanofibers-based highly sensitive nitrogen dioxides sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145, 592-5, 2010.
- [129] Lu, G., Xu, J., Sun, J., Yu, Y., Zhang, Y., Liu, F. UV-enhanced room temperature NO<sub>2</sub> sensor using ZnO nanorods modified with SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 162, 82-8, 2012.
- [130] Kim, K.-W., Cho, P.-S., Kim, S.-J., Lee, J.-H., Kang, C.-Y., Kim, J.-S., Yoon, S.-J. The selective detection of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH using SnO<sub>2</sub>-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123, 318-24, 2007.
- [131] Wang, Y., Meyer, B., Yin, X., Kunat, M., Langenberg, D., Traeger, F., Birkner, A., Wöll, C. Hydrogen induced metallicity on the ZnO (101<sup>-0</sup>) surface. *Physical Review Letters*, 95, 266104, 2005.
- [132] Wang, C., Zhou, G., Li, J., Yan, B., Duan, W. Hydrogen-induced metallization of zinc oxide (21<sup>-1</sup>0) surface and nanowires: the effect of curvature. *Physical Review B*, 77, 245303, 2008.
- [133] Katoch, A., Choi, S.-W., Kim, H. W., Kim, S. S. Highly sensitive and selective H<sub>2</sub> sensing by ZnO nanofibers and the underlying sensing mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 229-35, 2015.
- [134] Xu, H., Fan, W., Rosa, A. L., Zhang, R. Q., Frauenheim, T. Hydrogen and oxygen adsorption on ZnO nanowires: a first-principles study. *Physical Review B*, 79, 073402, 2009.
- [135] Kou, L., Li, C., Zhang, Z., Guo, W. Electric-field- and hydrogen-passivation-induced band modulations in armchair ZnO nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 1326-30, 2009.
- [136] Katoch, A., Abideen, Z. U. I., Kim, H. W., Kim, S. S. Grain-size-tuned highly H<sub>2</sub>-selective chemiresistive sensors based on ZnO-SnO<sub>2</sub> composite nanofibers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8, 2486-94, 2016.

- 2016.
- [137] Cox, S. F. J., Davis, E. A., Cottrell, S. P., King, P. J. C., Lord, J. S., Gil, J. M., Alberto, H. V., Vilão, R. C., Duarte, J. P., de Campos, N. A. Experimental confirmation of the predicted shallow donor hydrogen state in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 86, 2601-4, 2001.
- [138] Deinert, J.-C., Hofmann, O. T., Meyer, M., Rinke, P., Stähler, J. Local aspects of hydrogen-induced metallization of the ZnO (101 $\bar{0}$ ) surface. *Physical Review B*, 91, 235313, 2015.
- [139] Desimone, P. M., Díaz, C. G., Tomba, J. P., Aldao, C. M., Ponce, M. A. Reversible metallization of SnO<sub>2</sub> films under hydrogen and oxygen containing atmospheres. *Journal of Materials Science*, 51, 4451-61, 2016.
- [140] Sayago, I., Hontañón, E., Aleixandre, M., Fernández, M. J., Santos, J. P., Gràcia, I. ZnO and ZnO/SnO<sub>2</sub> nanofibers as resistive gas sensors for NO<sub>2</sub> detection. 2017 Spanish Conference on Electron Devices (CDE): IEEE; 2017. p. 1-4.
- [141] Choi, S.-W., Zhang, J., Akash, K., Kim, S. S. H<sub>2</sub>S sensing performance of electrospun CuO-loaded SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 169, 54-60, 2012.
- [142] Tamaki, J., Maekawa, T., Miura, N., Yamazoe, N. CuO-SnO<sub>2</sub> element for highly sensitive and selective detection of H<sub>2</sub>S. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 9, 197-203, 1992.
- [143] Choi, S.-W., Katoch, A., Zhang, J., Kim, S. S. Electrospun nanofibers of CuO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite as semiconductor gas sensors for H<sub>2</sub>S detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 585-91, 2013.
- [144] Bai, S., Guo, W., Sun, J., Li, J., Tian, Y., Chen, A., Luo, R., Li, D. Synthesis of SnO<sub>2</sub>-CuO heterojunction using electrospinning and application in detecting of CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226, 96-103, 2016.
- [145] Jang, B.-H., Landau, O., Choi, S.-J., Shin, J., Rothschild, A., Kim, I.-D. Selectivity enhancement of SnO<sub>2</sub> nanofiber gas sensors by functionalization with Pt nanocatalysts and manipulation of the operation temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 156-68, 2013.
- [146] Cheng, L., Ma, S. Y., Wang, T. T., Li, X. B., Luo, J., Li, W. Q., Mao, Y. Z., Gz, D. J. Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers by electrospinning for ethanol sensing properties. *Materials Letters*, 131, 23-6, 2014.
- [147] Cheng, L., Ma, S. Y., Li, X. B., Luo, J., Li, W. Q., Li, F. M., Mao, Y. Z., Wang, T. T., Li, Y. F. Highly sensitive acetone sensors based on Y-doped SnO<sub>2</sub> prismatic hollow nanofibers synthesized by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 200, 181-90, 2014.
- [148] Li, W. Q., Ma, S. Y., Li, Y. F., Li, X. B., Wang, C. Y., Yang, X. H., Cheng, L., Mao, Y. Z., Luo, J., Gengzang, D. J. Preparation of Pr-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers by electrospinning method and their gas sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 605, 80-8, 2014.
- [149] Mohanapriya, P., Segawa, H., Watanabe, K., Watanabe, K., Samitsu, S., Natarajan, T. S., Jaya, N. V., Ohashi, N. Enhanced ethanol-gas sensing performance of Ce-doped SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers prepared by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 188, 872-8, 2013.
- [150] Liu, Y., Yang, P., Li, J., Matras-Postolek, K., Yue, Y., Huang, B. Formation of SiO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> core-shell nanofibers and their gas sensing properties. *RSC Advances*, 6, 13371-6, 2016.
- [151] Wan, G. X., Ma, S. Y., Sun, X. W., Sun, A. M., Li, X. B., Luo, J., Li, W. Q., Wang, C. Y. Synthesis of wrinkled and porous ZnO-SnO<sub>2</sub> hollow nanofibers and their gas sensing properties. *Materials Letters*, 145, 48-51, 2015.
- [152] Santibenchakul, S., Chaiyasith, S., Pecharapa, W. Effect of PVP concentration on microstructure and physical properties of electrospun SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Integrated Ferroelectrics*, 175, 130-7, 2016.
- [153] He, J.-H., Wan, Y.-Q., Yu, J.-Y. Effect of concentration on electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofibers. *Fibers and Polymers*, 9, 140-2, 2008.
- [154] Calvache-Muñoz, J., Prado, F. A., Rodríguez-Páez, J. E. Cerium oxide nanoparticles: synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 529, 146-59, 2017.
- [155] Joy, N. A., Nandasiri, M. I., Rogers, P. H., Jiang, W., Varga, T., Kuchibhatla, S. V. N. T., Thevuthasan, S., Carpenter, M. A. Selective plasmonic gas sensing: H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, and CO spectral discrimination by a single Au-CeO<sub>2</sub> nanocomposite film. *Analytical Chemistry*, 84, 5025-34, 2012.
- [156] Xiong, Y., Xue, Q., Ling, C., Lu, W., Ding, D., Zhu, L., Li, X. Effective CO<sub>2</sub> detection based on LaOCl-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers: Insight into the role of oxygen in carrier gas. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 725-34, 2017.
- [157] Nagasawa, Y., Choso, T., Karasuda, T., Shimomura, S., Ouyang, F., Tabata, K., Yamaguchi, Y. Photoemission study of the interaction of a reduced thin film SnO<sub>2</sub> with oxygen. *Surface Science*, 433, 226-9, 1999.
- [158] Kolmakov, A., Potluri, S., Barinov, A., Mentis, T. O., Gregoratti, L., Nino, M. A., Locatelli, A., Kiskinova, M. Spectromicroscopy for addressing the surface and electron transport properties of individual 1-D nanostructures and their networks. *ACS Nano*, 2,

- 1993-2000, 2008.
- [159] Ma, T. Y., Yuan, Z. Y., Cao, J. L. Hydrangea-like meso-/macroporous ZnO-CeO<sub>2</sub> binary oxide materials: synthesis, photocatalysis and CO oxidation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 716-24, 2010.
- [160] Liao, L., Mai, H. X., Yuan, Q., Lu, H. B., Li, J. C., Liu, C., Yan, C. H., Shen, Z. X., Yu, T. Single CeO<sub>2</sub> nanowire gas sensor supported with Pt nanocrystals: gas sensitivity, surface bond states, and chemical mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 9061-5, 2008.
- [161] Belmonte, J. C., Manzano, J., Arbiol, J., Cirera, A., Puigcorbe, J., Vila, A., Sabate, N., Gracia, I., Cane, C., Morante, J. R. Micromachined twin gas sensor for CO and O<sub>2</sub> quantification based on catalytically modified nano-SnO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114, 881-92, 2006.
- [162] Huang, J., Wang, L., Gu, C., Zhai, M., Liu, J. Preparation of hollow porous Co-doped SnO<sub>2</sub> microcubes and their enhanced gas sensing property. *Cryst. Eng. Comm.*, 15, 7515-21, 2013.
- [163] Hu, P., Han, N., Zhang, D., Ho, J. C., Chen, Y. Highly formaldehyde-sensitive, transition-metal doped ZnO nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 169, 74-80, 2012.
- [164] Chang, C.-M., Hon, M.-H., Leu, C. Improvement in CO sensing characteristics by decorating ZnO nanorod arrays with Pd nanoparticles and the related mechanisms. *RSC Advances*, 2, 2469-75, 2012.
- [165] Kolmakov, A., Moskovits, M. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. *Annual Review of Materials Research*, 34, 151-80, 2004.
- [166] Dong, K.-Y., Choi, J.-K., Hwang, I.-S., Lee, J.-W., Kang, B. H., Ham, D.-J., Lee, J.-H., Ju, B.-K. Enhanced H<sub>2</sub>S sensing characteristics of Pt doped SnO<sub>2</sub> nanofibers sensors with micro heater. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157, 154-61, 2011.
- [167] Jiang, Z., Yin, M., Wang, C. Facile synthesis of Ca<sup>2+</sup>/Au co-doped SnO<sub>2</sub> nanofibers and their application in acetone sensor. *Materials Letters*, 194, 209-12, 2017.
- [168] Chen, Z., Chen, Z., Zhang, A., Hu, J., Wang, X., Yang, Z. Electrospun nanofibers for cancer diagnosis and therapy. *Biomaterials Science*, 4, 922-32, 2016.
- [169] Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., Tan, N. C. B. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer*, 42, 261-72, 2001.
- [170] Xu, X., Sun, J., Zhang, H., Wang, Z., Dong, B., Jiang, T., Wang, W., Li, Z., Wang, C. Effects of Al doping on SnO<sub>2</sub> nanofibers in hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160, 858-63, 2011.
- [171] Xia, X., Dong, X. J., Wei, Q. F., Cai, Y. B., Lu, K. Y. Formation mechanism of porous hollow SnO<sub>2</sub> nanofibers prepared by one-step electrospinning. *Express Polymer Letters*, 6, 169-76, 2012.
- [172] Yan, Z., Xiu-Li, H., Jian-Ping, L., Jian, J., Xiao-Guang, G. Enhanced gas sensing properties of aligned porous SnO<sub>2</sub> nanofibers. *Chinese Physics Letters*, 29, 070701, 2012.