



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MAIKON RANGEL ALVES ALEXANDRE

**ELETROCATALISADORES DE $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ COM APLICAÇÃO NA REDUÇÃO
SELETIVA DE CO_2 À ÁCIDO FÓRMICO**

UBERLÂNDIA

2026

MAIKON RANGEL ALVES ALEXANDRE

**ELETROCATALISADORES DE In^{3+} - Bi_2O_3 COM APLICAÇÃO NA REDUÇÃO
SELETIVA DE CO_2 À ÁCIDO FÓRMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima

UBERLÂNDIA

2026

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A381 Alexandre, Maikon Rangel Alves, 2001-
2026 Eletrocatalisadores de In^{3+} - Bi_2O_3 com aplicação na redução seletiva de CO_2 à ácido fórmico [recurso eletrônico] / Maikon Rangel Alves Alexandre. - 2026.

Orientadora: Renata Cristina de Lima.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.516>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Lima, Renata Cristina de, 1976-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química.
III. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 422, PPGQUI				
Data:	Oito de julho de dois mil e vinte e seis	Hora de início:	14:00h	Hora de encerramento:	17:20h
Matrícula do Discente:	12422QMI005				
Nome do Discente:	Maikon Rangel Alves Alexandre				
Título do Trabalho:	"Eletrocatalisadores de $\text{In}_3\text{+Bi}_2\text{O}_3$ com aplicação na redução seletiva de CO_2 à ácido fórmico"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Processamento de materiais avançados com aplicações nos setores tecnológico e energético"				
ODS 13	ODS 13 - Ação contra a mudança global do clima: tomar medidas urgentes para combater a mudança climática e seus impactos.				

Reuniu-se, por webconferência, no *link*: <https://meet.google.com/eet-eozu-iuh>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Ana Paula de Azevedo Marques**, da Universidade Federal de São Paulo; e **Renata Cristina de Lima**, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, **Dra. Renata Cristina de Lima**, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O discente compromete-se a acatar as sugestões de correção da banca examinadora e depositar a versão final da dissertação no repositório da UFU em até 30 (trinta) dias.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Renata Cristina de Lima, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/07/2026, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocínio, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/07/2026, às 18:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Azevedo Marques, Usuário Externo**, em 08/07/2026, às 18:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7336365** e o código CRC **D83FA8ED**.

À minha mãe, Edinaria

À minha querida irmã, Letícia

Ao meu amoroso irmão, Igor (*in memoriam*)

Aos meus melhores amigos, Nathalia, Daniel e Mel

AGRADECIMENTOS

Agradeço de todo o coração à minha mãe e porto seguro, Edinaria, a mulher mais forte que conheço, que me apoia incalsavelmente desde as pequenas conquistas aos maiores dos desafios, pois *“Mãe não tem limite, é tempo sem hora, luz que não apaga quando sopra o vento e chuva desaba”* (C. Drummond). Por mais que me diga que eu consigo passar pelos processos sozinho, você não tem ideia de quantas vezes seu amor me salvou e me deu coragem, pois sem você nenhum esforço meu teria se sustentado. Agradeço por sempre ter me dado o mundo, mesmo quando o seu estava desmoronando. Agradeço pela nossa conexão à qual não existem palavras que a descreva e por ser refúgio. Essa é mais uma conquista nossa.

À minha irmã, Letícia, pelo companheirismo ainda mais intenso nos últimos anos, pela oportunidade de amadurecer mais junto dela, pela confiança e admiração que sempre deixou explícita que sente por mim.

Ao meu irmão, Igor, que certamente me rege das estrelas mais brilhantes, repleto de todo o amor que sempre demonstrou em cada sorriso que dava.

À minha melhor amiga de muitos anos, Nathalia, que cresceu comigo e atravessou a vida comigo, estando presente não só para celebrar os meus momentos mais felizes mas para me oferecer refúgio nos meus momentos mais difíceis. Ao meu amigo Daniel, que acompanhou de perto vários momentos deste processo, que se tornou parte do meu íntimo e nunca deixou de me proporcionar sinceras risadas e imenso apoio. Agradeço por ter sido ouvinte em cada desabafo, pelas risadas, pela torcida e confiança. À minha amiga Mel, pela capacidade de sempre contagiar o ambiente com o melhor dos humores e tornar qualquer processo difícil mais leve, pelo companheirismo de amiga e pela confiança em mim. Aos meus amigos, *“tem pessoas na vida que a gente esbarra, e tem pessoas na vida que a gente encontra”* (Martelli. M), vocês foram encontro.

À Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima, por se mostrar presente não apenas como orientadora, mas como amiga, como parte da minha rede de apoio e refúgio. Agradeço de todo coração pelos inúmeros ensinamentos, orientação e por tanta confiança depositada em mim. Agradeço por proporcionar um ambiente não só de aluno-orientadora, mas de hospitalidade e amizade, por me enxergar como seu “filho científico” e por ser um exemplo de que *“o professor se eterniza em cada ser que educa”* (Freire. P). Agradeço por ensinar que o afeto, junto da mentoria, renovam e criam quaisquer motivações para passar pelos desafios.

Aos mestrandos e doutorandos do laboratório, especialmente Hellen e Michele, duas inspirações atuais de mulheres cientistas, pela boa convivência no laboratório, pelas motivações de cada dia e pelas risadas proporcionadas.

Ao Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN), ao Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM), à Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia, por fornecerem os equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos, e ao Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes, pela confiança, ensinamentos e auxílio nos estudos eletroquímicos desenvolvidos neste trabalho,.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química, pela infraestrutura e pela disponibilidade de recursos, às instituições de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq, pelo financiamento, apoio e incentivo ao desenvolvimento da pesquisa.

“Quando as grandes dificuldades parecem fora de controle, concentre-se no que você ama e em quem está ao seu lado”

– O Menino, a Toupeira, a Raposa e o Cavalo.

RESUMO

Amostras de óxido de bismuto (Bi_2O_3) puras e dopadas com diferentes concentrações de íons índio (In^{3+}) foram sintetizadas para aplicação como eletrocatalisadores nas reações de redução eletroquímica de CO_2 e sua conversão à ácido fórmico (HCOOH). Os materiais foram preparados nos tempos de síntese de 2 minutos (rota I) e 8 minutos (rota II), por meio do método hidrotérmico de micro-ondas (HM), o qual promove o aquecimento direto e rápido do meio reacional, favorecendo o controle da morfologia e do tamanho das partículas, visando economia de energia. Os resultados demonstraram que a incorporação de In^{3+} na rede do Bi_2O_3 gera modificações na estrutura e na morfologia do óxido. As caracterizações estruturais por DRX e refinamentos Rietveld confirmaram a obtenção de uma mistura das fases cúbica ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) e monoclinica ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), indicando que a presença de In^{3+} na rede cristalina favorece a estabilização da fase monoclinica. Os espectros Raman confirmaram a existência das fases cúbica e monoclinica para as amostras puras e dopadas pela presença das bandas características de ambas as fases, corroborando com os resultados de DRX. Por imagens de MEV, as amostras de Bi_2O_3 de ambas as rotas apresentaram morfologias irregulares tipo bastões com superfícies lisas, enquanto os materiais de Bi_2O_3 dopados com In^{3+} apresentaram morfologia tipo flores compostas por nanofolhas bidimensionais aglomeradas na superfície dos bastões. Para as amostras dopadas obtidas via rota I, análises de área superficial demonstraram um aumento da porosidade dos materiais. Os testes eletrocatalíticos e as caracterizações eletroquímicas foram realizados para as amostras sintetizadas pela rota I e mostraram que a amostra de 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ apresentou o melhor desempenho eletrocatalítico com uma densidade de corrente de -250 mA cm^{-2} e eficiência faradaica de 96,9% para a formação de HCOOH . Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram, para as amostras obtidas via rota I de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, uma redução da resistência à transferência de carga de $2708,5 \Omega \text{ cm}^2$, para $12,1 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. Por análises de espectroscopia de XPS, verificou-se a estabilização do catalisador de Bi_2O_3 dopado com 8% de In^{3+} pela presença dos sinais atribuídos ao bismuto mesmo após as reações de eletrocatalise, indicando efeito sinérgico estrutural e eletrônico causado pelo processo de dopagem, levando ao aumento na atividade, seletividade e estabilidade do eletrocatalisador.

Palavras-chave: Óxido de bismuto; índio; micro-ondas; dióxido de carbono; eletrocatalise.

ABSTRACT

Undoped and doped bismuth oxide (Bi_2O_3) samples with different concentrations of indium ions (In^{3+}) were synthesized for application as electrocatalysts in carbon dioxide electrochemical reduction reactions into formic acid (HCOOH). The materials were prepared in two different synthesis time: 2 minutes (route I) and 8 minutes (route II), by microwave hydrothermal method (MH), which promotes the direct and rapid heating of reactant medium and control of morphology and particle size with energy economy. The results demonstrated that the incorporation of In^{3+} promotes a transition of crystal structure and morphology of Bi_2O_3 nanostructures. Structural characterizations via XRD and Rietveld refinements confirmed the obtention of a mixture of cubic ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) and monoclinic ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) phases, indicating that the incorporation of In^{3+} into the lattice promotes the stabilization of monoclinic phase. Raman spectra confirmed the obtaining of both cubic and monoclinic phases for the pure and doped samples by the presence of its characteristic bands, corroborating the XRD results. SEM images showed that the pure samples of both routes exhibited irregular rod-shaped morphologies while In^{3+} doped Bi_2O_3 materials presented flower-like morphologies composed by two-dimensional nanosheets agglomerates on the surface of the rods. Surface area analyses showed that the observed modification in the morphology resulted in an increase in the porosity of the materials for doped samples obtained by route I. Electrocatalytic tests and electrochemical characterizations were carried out on samples synthesized by route I and demonstrated that the sample doped with 8% of In^{3+} exhibited the highest performance, achieving a current density of -250 mA cm^{-2} and Faradaic efficiency of 96.9% for HCOOH . Electrochemical impedance spectroscopy measurements indicated a reduction of charge transfer resistance from $2708.5 \Omega \text{ cm}^2$ for Bi_2O_3 to $12.1 \Omega \text{ cm}^2$ for 8% In^{3+} -doped Bi_2O_3 . XPS spectra analyses indicated the stabilization of the 8% In^{3+} doped catalyst by the preservation of signals attributed to bismuth even after the electrocatalysis reactions, indicating a structural and electronic synergistic effect caused by the doping process, leading to enhanced activity, selectivity, and stability of the electrocatalyst.

Keywords: Bismuth oxide; indium; microwave; carbon dioxide; electrocatalysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Nanomateriais e óxidos metálicos nanoestruturados	1
1.2 Óxido de bismuto (Bi_2O_3)	6
1.3 Modificação da rede por dopagem	8
1.4 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM)	11
1.5 Redução eletroquímica de CO_2	15
2. OBJETIVOS	24
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1 Materiais e reagentes	25
3.2 Síntese dos nanomateriais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	25
3.3 Método de síntese	28
3.4 Técnicas de caracterização	29
3.4.1 Difração de raios X (DRX)	29
3.4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	30
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	31
3.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	31
3.5 Testes para a redução eletroquímica de CO_2	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Estudo estrutural e morfológico dos nanomateriais	36
4.2 Aplicação como eletrocatalisador para redução de CO_2 em HCOOH	54
5. CONCLUSÕES	71
6. PERSPECTIVAS	73
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática dos intervalos entre as bandas de valência e de condução em materiais isolantes, semicondutores e condutores.	2
Figura 2 – Relação entre os níveis de energia de band gap de alguns semicondutores e o potencial redox para a molécula de CO ₂	4
Figura 3 – Representação esquemática da relação entre temperatura de transição e as transformações de fases dos diferentes polimorfos do Bi ₂ O ₃	7
Figura 4 – Representação em modelo de esferas e varetas das estruturas cristalinas do Bi ₂ O ₃ : (a) α monoclinica e (b) γ cúbica de corpo centrado.	8
Figura 5 – Representação esquemática dos principais efeitos da dopagem na síntese de nanomateriais de Bi ₂ O ₃	9
Figura 6 – Espectro eletromagnético.	12
Figura 7 – Correlação entre tempo e temperatura para o aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas e distribuição de temperatura dentro da mistura reacional.	13
Figura 8 – Ilustração do mecanismo de aquecimento por polarização dipolar induzido pelas micro-ondas.	14
Figura 9 - (a) Emissões globais de CO ₂ de 1960 a 2023, (b) emissões anuais de CO ₂ a partir de combustíveis fósseis, (c) aumento das emissões de gases de efeito estufa e (d) mudanças na temperatura da superfície global.	16
Figura 10 – Ilustração esquemática de uma célula eletroquímica reacional e dos possíveis produtos formados a partir do processo de redução eletroquímica de CO ₂	18
Figura 11 – Grupos de metais e seus produtos majoritários nas reações de redução de CO ₂	19
Figura 12 – Rotas reacionais para a formação de CO e HCOOH/HCOO ⁻ via CO ₂ RR (a) e perfil de energia livre envolvida nos caminhos reacionais para CO ₂ RR em catalisadores de bismuto, demonstrando a preferência termodinâmica para produção de HCOOH (b).	21
Figura 13 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica de fluxo.	22
Figura 14 – Esquema representativo do processo de síntese dos materiais de Bi ₂ O ₃ (a) e In ³⁺ -Bi ₂ O ₃ (b) pelo método hidrotérmico de micro-ondas nos tempos de síntese de 2 e 8 minutos.	27
Figura 15 – Aparatos e componentes do sistema hidrotérmico de micro-ondas. (1) Manômetro e válvula de segurança do reator; (2) recipiente de teflon; (3) reator de teflon; (4) parafusos e roscas de encaixe; (5) fita veda-roscas; (6) borracha de vedação; (7) parafuso de aterramento; (8) ferramentas para vedação do reator.	28

Figura 16 – Sistema hidrotérmico de micro-ondas aplicado na obtenção do Bi_2O_3 e dos materiais dopados.	29
Figura 17 – Esquema representativo do procedimento experimental do preparo do eletrodo de trabalho para redução eletroquímica.....	33
Figura 18 – Vista lateral (a) e frontal (b) da célula de fluxo utilizada para a redução eletroquímica de CO_2	35
Figura 19 – Difrátogramas de raios X das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.	36
Figura 20 – Ampliação dos difratogramas de raios X das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I.....	38
Figura 21 – Refinamentos Rietveld dos difratogramas de DRX e estruturas cristalinas obtidas pelos refinamentos para as amostras Bi_2O_3 e 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I.....	39
Figura 22 – Refinamentos Rietveld dos difratogramas de DRX e estruturas cristalinas obtidas pelos refinamentos para as amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I.....	40
Figura 23 – Difrátogramas de raios X das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota II.	42
Figura 24 – Refinamentos Rietveld dos difratogramas de DRX e estruturas cristalinas obtidas pelos refinamentos para as amostras para as amostras Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota II.	43
Figura 25 – Espectros Raman das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.	45
Figura 26 – Espectros Raman das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota II.	46
Figura 27 – Imagens de MEV obtidas para as amostras de (a-b) Bi_2O_3 (c-d) 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (e-f) 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (g-h) 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I.....	48
Figura 28 – Espectros de raios X por dispersão em energia e mapeamento elementar das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.	49
Figura 29 – Imagens de MEV obtidas para as amostras de (a-b) Bi_2O_3 (c-d) 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (e-f) 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (g-h) 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota II.	51
Figura 30 – Espectros de raios X por dispersão em energia e mapeamento elementar das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota II.	52
Figura 31 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras de $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.	54
Figura 32 – Curvas de polarização para os materiais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I, papel carbono e In_2O_3	55

Figura 33 – (a) Eficiência faradaica para os materiais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I, utilizando eletrólito $\text{KOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e fluxo de CO_2 de 30 mL min^{-1} e (b) densidade de corrente parcial para formação de HCOOH	57
Figura 34 – Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura de 10 a 100 mV dos eletrodos contendo as amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I, In_2O_3 e papel carbono para determinação da ECSA.....	59
Figura 35 – Determinação da capacitância da dupla camada elétrica para estimativa da área de superfície eletroquimicamente ativa das amostras de Bi_2O_3 , $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I e In_2O_3	60
Figura 36 – Espectros de impedância eletroquímica das amostras de Bi_2O_3 , $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I e In_2O_3 (diagramas de Nyquist).....	62
Figura 37 – Imagens de MEV da superfície do eletrodo preparado com deposição da amostra Bi_2O_3 (a) antes da reação de eletrocatalise e (b) após a reação, espectros EDS e mapeamento elementar da superfície dos eletrodos (a) antes da reação e (b) após a reação.	64
Figura 38 – Imagens de MEV da superfície do eletrodo preparado com deposição da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (a) antes da reação de eletrocatalise e (b) após a reação, espectros EDS e mapeamento elementar da superfície dos eletrodos (a) antes da reação e (b) após a reação. ..	65
Figura 39 – Espectros de XPS das amostras de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.	66
Figura 40 – Espectros de XPS de alta resolução do Bi 4f (a) e O 1s (b) para as amostras de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.	67
Figura 41 – Espectro de XPS de alta resolução do In 3d para a amostra de 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.	68
Figura 42 – Espectros de XPS da superfície do eletrodo preparado com deposição da amostra Bi_2O_3 antes da reação de eletrocatalise (AR) e após a reação (DR).....	69
Figura 43 – Espectros de XPS da superfície do eletrodo preparado com deposição da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ antes da reação de eletrocatalise (AR) e após a reação (DR) e espectros de XPS de alta resolução do Bi 4f da superfície do eletrodo antes e após a reação.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reações de redução eletroquímica de CO_2 em ambiente aquoso e seus respectivos potenciais de redução E° (V vs EPH em pH 7,0).	18
Tabela 2 – Reagentes químicos utilizados na obtenção dos materiais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. 25	
Tabela 3 – Parâmetros de síntese para a obtenção das séries de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	26
Tabela 4 – Valores dos coeficientes de confiabilidade dos refinamentos obtidos para as amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I e fração das fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ em cada amostra.	40
Tabela 5 – Parâmetros de rede obtidos pelo método de refinamento Rietveld das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I.	41
Tabela 6 – Valores dos coeficientes de confiabilidade dos refinamentos obtidos para as amostras de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota II e fração das fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ em cada amostra.	44
Tabela 7 – Dados de adsorção de nitrogênio para as amostras de $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.	53
Tabela 8 – Capacitância da dupla camada elétrica das amostras de 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 e In_2O_3	60
Tabela 9 – Resistências da solução (R_s), resistências à transferência de carga (R_{ct}) e capacitâncias das amostras de Bi_2O_3 , $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I e In_2O_3	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO₂RR	Reação de redução de CO ₂ , do inglês “ <i>CO₂ Reduction Reaction</i> ”
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia por dispersão de elétrons
FE	Eficiência Faradáica, do inglês “ <i>Faradaic efficiency</i> ”
GSAS	Do inglês “ <i>General Structure Analysis System</i> ”
HC	Hidrotérmico convencional
HM	Hidrotérmico assistido por micro-ondas
ICDD	Do inglês “ <i>International Centre for Diffraction Data</i> ”
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
u.a.	Unidade arbitrária
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica por raios X, do inglês, “ <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ”
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio, do inglês “ <i>Normal hydrogen electrode</i> ”
RHE	Eletrodo reversível de hidrogênio, do inglês “ <i>Reversive hydrogen electrode</i> ”

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais e óxidos metálicos nanoestruturados

A Química Inorgânica do Estado Sólido e a Ciência de Materiais são campos de estudo inter-relacionados, que despertam grande interesse para o desenvolvimento de novas tecnologias, correlacionando fortemente os fundamentos da Física do Estado Sólido, Termodinâmica, Cristalografia e Ciências dos Materiais, para o estudo de metodologias a fim de se obter materiais avançados com propriedades físico-químicas adequadas para as mais diversas aplicações, envolvendo o desenvolvimento de metais, óxidos metálicos, semicondutores e compósitos. Associada a esse campo de estudo, a Nanociência compreende o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica (10^{-9} m = 1 nm), e seus avanços demonstram a influência do tamanho da matéria na obtenção de novas propriedades, quando organizada em dimensões nanométricas.

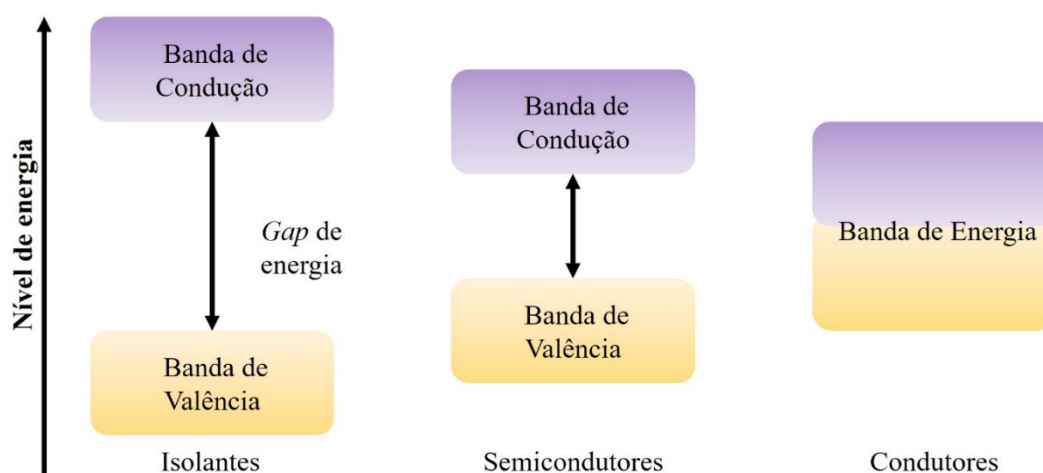
Os avanços nos campos da nanociência no decorrer do último século demonstram o impacto que os nanomateriais podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. Os nanomateriais apresentam características diferentes dos materiais na escala micro ou macroscópica, como maior área superficial, conferindo-os, por exemplo, maior área ativa em suas superfícies para a ocorrência de reações em aplicações catalíticas (Jagadeesh; Rangappa; Siengchin, 2024). Portanto, a escala nanométrica e as propriedades eletrônicas dos nanomateriais atraem o interesse dos cientistas para aplicação nas áreas da saúde, como no desenvolvimento de biossensores no estudo de Gomide *et al.*, (2024), nas áreas de energia, no trabalho de Liu *et al.*, (2020) para o desenvolvimento de painéis solares, e nas áreas de meio ambiente, nos trabalhos de Silva *et al.*, (2025a) e Wang *et al.*, (2022) no desenvolvimento de eletrocatalisadores para redução de gás CO₂.

Dentre as diversas áreas nas quais a nanotecnologia é aplicada, destaca-se a síntese e caracterização de óxidos metálicos semicondutores. Os óxidos metálicos apresentam variadas aplicações nas áreas da química, física, e da ciência de materiais, e atraem a atenção da comunidade científica devido às suas propriedades físico-químicas, que podem conferi-los características promissoras para serem aplicados em catálise, sensores, biossensores, transistores, armazenamento e conversão de energia e tratamento de poluentes ambientais (Gupta, Khushboo *et al.*, 2025; Kumar, Parveen *et al.*, 2024;

Laurent; Boutry; Muller, 2018; Yu; Marks; Facchetti, 2016). A aplicação desses materiais como catalisadores, por exemplo, é amplamente estudada, uma vez que podem apresentar caráter semicondutor, atribuído às diferentes propriedades eletrônicas que os óxidos metálicos podem apresentar.

Os óxidos de metais de transição são materiais que possuem, em sua composição, átomos de oxigênio associados a um metal de transição e apresentam grande diversidade estrutural e morfológica. A maioria destes materiais, em termos de suas propriedades eletrônicas, são classificados como semicondutores. Isso significa que o intervalo que separa a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) é suficientemente pequeno para que estes materiais apresentem características intermediárias entre materiais condutores e materiais isolantes, como esquematizado na Figura 1. Este intervalo se consiste num valor mínimo de energia necessário para que os elétrons sejam promovidos da BV para a BC e é denominado *gap* de energia ou *band gap*. Nota-se, na Figura 1, que os elétrons na BV de materiais isolantes são separados da BC por um alto valor de *gap* de energia e que em materiais condutores, como metais, as bandas se sobrepõem, não havendo quantidade mínima de energia necessária para promoção dos elétrons (Romeiro, F. 2018).

Figura 1 – Representação esquemática dos intervalos entre as bandas de valência e de condução em materiais isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte: O autor (2026).

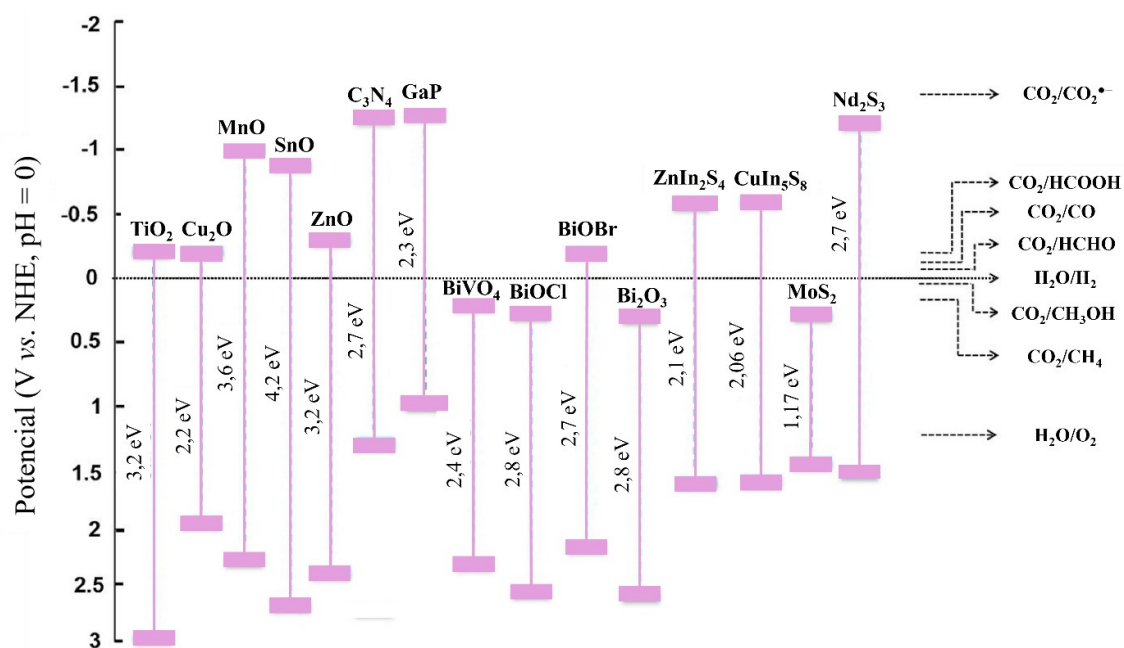
O *band gap* de um semicondutor pode ser considerado como direto ou indireto, sendo o *band gap* direto aquele em que o vetor onda no ponto de maior energia da BV e

o de menor energia da BC coincidem no mesmo valor de momento linear do elétron, permitindo a transição direta de elétrons da BV para a BC apenas pela absorção de fótons. Para os semicondutores de *band gap* indireto, os níveis de maior energia da BV e de menor energia da BC não coincidem no mesmo momento, o processo de transição depende da interação do elétron com o fônon (vibrações quantizadas dos átomos na rede cristalina do material) (Li, Jiangtian; Chu, 2018). Adicionalmente, os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos, aqueles que apresentam comportamento elétrico baseado nas características eletrônicas inerentes ao material puro, ou extrínsecos, cujo desempenho elétrico é influenciado pela presença de impurezas que aumentam a concentração de elétrons na estrutura do material.

Portanto, os estudos das propriedades eletrônicas dos óxidos metálicos semicondutores, como estrutura de bandas, mobilidade dos portadores de carga e defeitos, bem como as estratégias para modificar essas propriedades são essenciais para a compreensão do desempenho desses materiais em tecnologias modernas. A possibilidade de modulação de suas propriedades eletrônicas, por meio de inserção de agentes dopantes, defeitos estruturais e síntese de heteroestruturas, permite a obtenção de materiais com *bandgaps* modificados e melhor eficiência na separação de cargas, tornando-os promissores para tecnologias funcionais (He, 2020).

Para aplicações nas áreas de catálise, a estrutura eletrônica de um semicondutor possui um papel fundamental em seu desempenho como, por exemplo, fotocatalisador ou eletrocatalisador, nos processos de quebra das moléculas envolvidas nas reações (Liu et al., 2020). A Figura 2 apresenta um diagrama que relaciona a estrutura de bandas de energia de diversos semicondutores com os potenciais de redução da molécula de CO₂ e do processo de quebra das moléculas de água (*water splitting*). Para que um semicondutor seja eficiente como foto ou eletrocatalisador, a posição e intervalo das bandas deve corresponder ao potencial da reação de interesse, ou seja, os materiais devem apresentar o nível inferior da BC mais negativo que o potencial da reação de interesse para redução de CO₂ de modo que seja possível a transferência efetiva de elétrons para a molécula. Analogamente, a BV deve apresentar um potencial mais positivo que o potencial de oxidação da água (+1,23 V), de modo que os elétrons do eletrólito ocupem os buracos formados pela promoção dos elétrons da BV para a BC (no caso de fotoexcitação) ou os sítios ativos formados pela polarização elétrica (em eletrocatalise).

Figura 2 – Relação entre os níveis de energia de *band gap* de alguns semicondutores e o potencial redox para a molécula de CO₂.



Fonte: Adaptado de (Liu et al., 2020).

Em aplicações de eletrocatalise, a estrutura eletrônica influencia diretamente na interação dos catalisadores com os reagentes e intermediários de reação. Vacâncias de oxigênio e outros defeitos podem aumentar significativamente a densidade de portadores de carga e facilitar a transferência de elétrons e melhorar a atividade catalítica em processos como a quebra da água e a redução de CO₂, uma vez que os estados eletrônicos de superfície, influenciam as energias de adsorção e as rotas reacionais (Liu, Hongjie *et al.*, 2021). A largura do *bandgap* de um óxido semicondutor atua como um mediador da condutividade elétrica do material e influencia essencialmente na cinética de transferência de carga, determinando a resistência do material e a velocidade com que os elétrons provenientes da corrente elétrica externa são transportados do eletrodo para a interface onde a reação ocorre (Li *et al.*, 2021; Ren *et al.*, 2024; Talukdar; Montini, 2024). Além disso, o *bandgap* influencia nas propriedades de quimissorção e estabilidade dos intermediários de reação nas aplicações de eletrocatalise, uma vez que a estrutura de bandas estabelece como os orbitais atômicos da superfície do catalisador interagem com as moléculas de CO₂, por exemplo.

Durante as reações de eletrorredução, a energia fornecida pela aplicação de potenciais catódicos (negativos) para favorecer a redução do CO₂ frequentemente levam

os óxidos metálicos a sofrerem uma reconstrução estrutural, na qual íons metálicos, como o Bi^{3+} do Bi_2O_3 , são reduzidos a Bi^0 ($E^0 = +0,32 \text{ V}$) na superfície do catalisador. A largura do *bandgap* do material precursor de partida e a força de suas ligações metal-oxigênio influenciam a facilidade com que essa reconstrução ocorre, definindo quão negativo precisará ser o potencial aplicado para obtenção da fase ativa que efetivamente vai converter o CO_2 .

Ávila-Bolívar et al., (2024) demonstraram, por espectroscopia Raman, que as bandas de óxido de bismuto não são observadas em potenciais negativos, sendo substituídas pelos modos fônons característicos do bismuto metálico romboédrico em aproximadamente $-0,3 \text{ V}$ a $0,4 \text{ V}$ vs. RHE. Contudo, a presença de uma camada residual de óxido ou a formação de interfaces óxido-metal é frequentemente citada como o fator determinante para a alta seletividade. A estrutura que se forma, frequentemente nanopartículas ou nanofolhas de bismuto metálico, ou ainda uma interface metal-óxido, é a fase ativa responsável pela alta condutividade e estabilização dos intermediários químicos (como o $^*\text{OCHO}$, no caso do bismuto) para que o CO_2 seja convertido em formato ou ácido fórmico de forma altamente seletiva (Ding *et al.*, 2024).

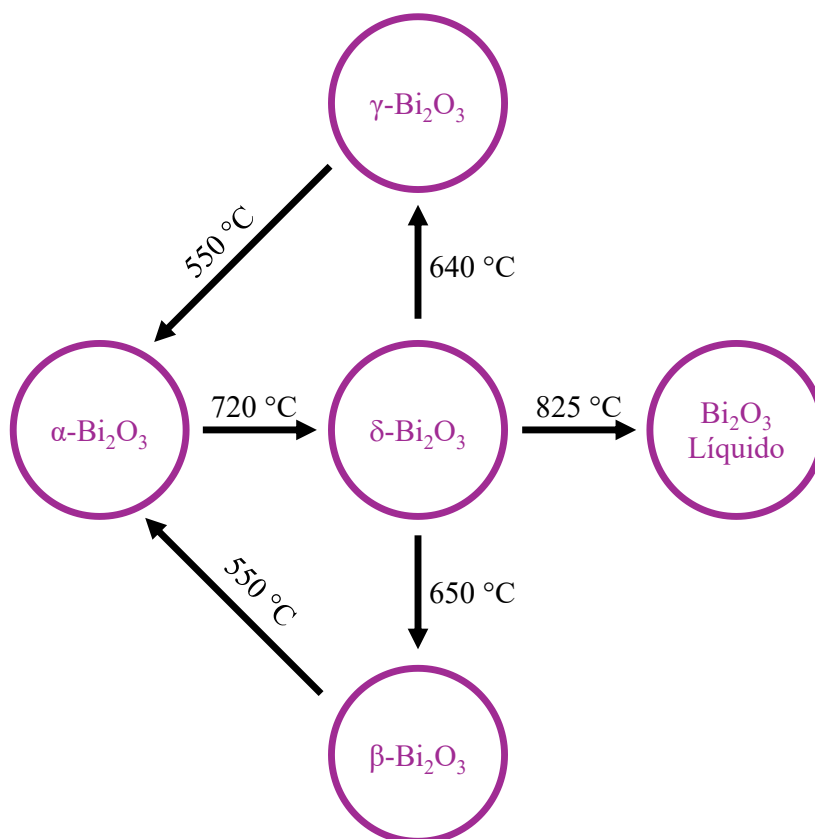
1.2 Óxido de bismuto (Bi_2O_3)

O bismuto é um elemento predominantemente metálico do grupo 15 e apresenta dois estados de oxidação: Bi^{3+} e Bi^{5+} . Contudo, possui forte tendência de assumir o estado de oxidação trivalente, devido ao efeito do par inerte, que dificulta a perda dos cinco elétrons de valência. O bismuto ocorre livremente em rochas, comumente associado a minerais, como a bismutinita (Bi_2S_3) e a bismita (Bi_2O_3) e sua principal fonte comercial é como subproduto do refino de minérios de chumbo, cobre, estanho, prata e ouro (Deady *et al.*, 2022).

Dentre os diversos óxidos metálicos semicondutores e nanoestruturados explorados na literatura, o óxido de bismuto (Bi_2O_3) chama atenção devido à grande variedade de fases que este óxido pode adotar, suas propriedades eletrônicas e elevada condutividade elétrica, apresentando uma ampla variedade de aplicações, como em sensores eletroquímicos (Gupta, Sandeep *et al.*, 2023), dispositivos ópticos (Schmidt *et al.*, 2019), armazenamento de energia (Azhar *et al.*, 2025), fotocatalisadores (Wahba *et al.*, 2024) e eletrocatalisadores (Khan *et al.*, 2025; Sui, Peng-Fei *et al.*, 2023a).

O Bi_2O_3 é um semicondutor do tipo *n* e são conhecidos diferentes polimorfos nos quais a sua estrutura pode se organizar: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclínica), $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (tetragonal), $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cúbica de corpo centrado), $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cúbica de face centrada), $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (ortorrômbica) e $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (triclínica), sendo as fases α , β , γ e $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ os quatro polimorfos mais comuns. A Figura 3 ilustra a relação entre as transformações de fases dos diferentes polimorfos do Bi_2O_3 e das temperaturas de transição das fases. Nota-se que, em temperatura suficientemente alta, a fase α é convertida à fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, que é estável até seu ponto de fusão (825 °C). Com a diminuição da temperatura, a fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pode ser convertida às fases metaestáveis β tetragonal e γ cúbica, que são convertidas à fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, estável à temperatura ambiente (Gandhi *et al.*, 2020).

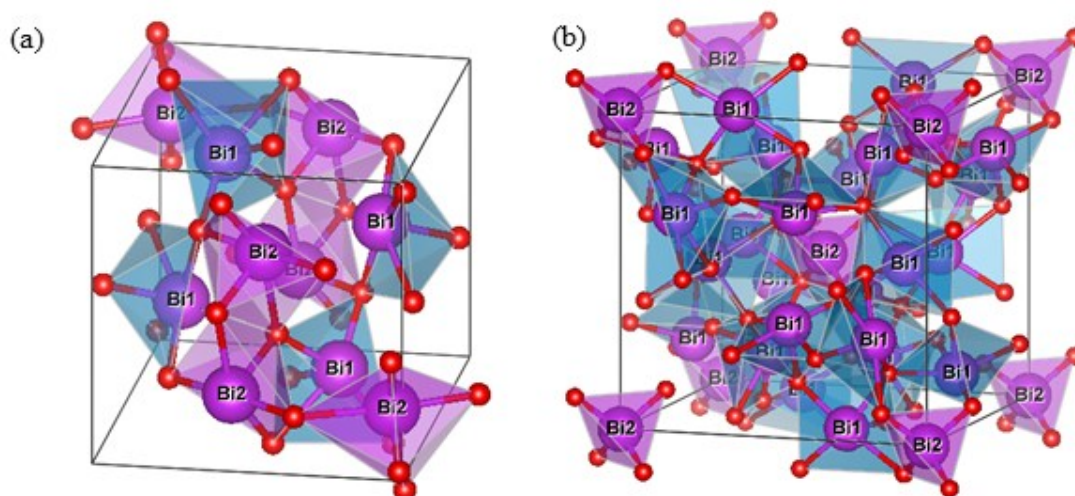
Figura 3 – Representação esquemática da relação entre temperatura de transição e as transformações de fases dos diferentes polimorfos do Bi_2O_3 .



Fonte: O autor (2026).

Na fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (monoclínica), ilustrada na Figura 4 (a), mais estável em temperatura ambiente e pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$, com parâmetros de rede $a = 5,8499 \text{ \AA}$, $b = 8,1698 \text{ \AA}$ e $c = 7,5123 \text{ \AA}$, as espécies de Bi^{3+} possuem números de coordenação diferentes com as espécies O^{2-} , sendo os átomos Bi-1 coordenados a seis espécies de O^{2-} e os átomos Bi-2 coordenados a cinco espécies de O^{2-} . A fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ apresenta propriedades eletrônicas promissoras, com *band gap* direto de 2,8 eV. A fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (cúbica de corpo centrado), ilustrada na Figura 4 (b), é uma fase metaestável, pertencente ao grupo espacial $I2_3$ com parâmetro de rede $a = 10,1115 \text{ \AA}$ e possui *band gap* direto de 2,5 eV. Assim como na rede cristalina da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, os átomos de Bi ocupam duas posições cristalográficas distintas, resultando em diferentes números de coordenação aos átomos de O, havendo espécies de Bi^{3+} pentacoordenadas (Bi-1) e tetracoordenadas (Bi-2) com as espécies O^{2-} (Gandhi; Cheng; Wu, 2020a; Jaison *et al.*, 2024).

Figura 4 – Representação em modelo de esferas e varetas das estruturas cristalinas do Bi_2O_3 : (a) α monoclinica e (b) γ cúbica de corpo centrado.



Fonte: Adaptado de Inorganic Chemical Structure Database (ICSD).

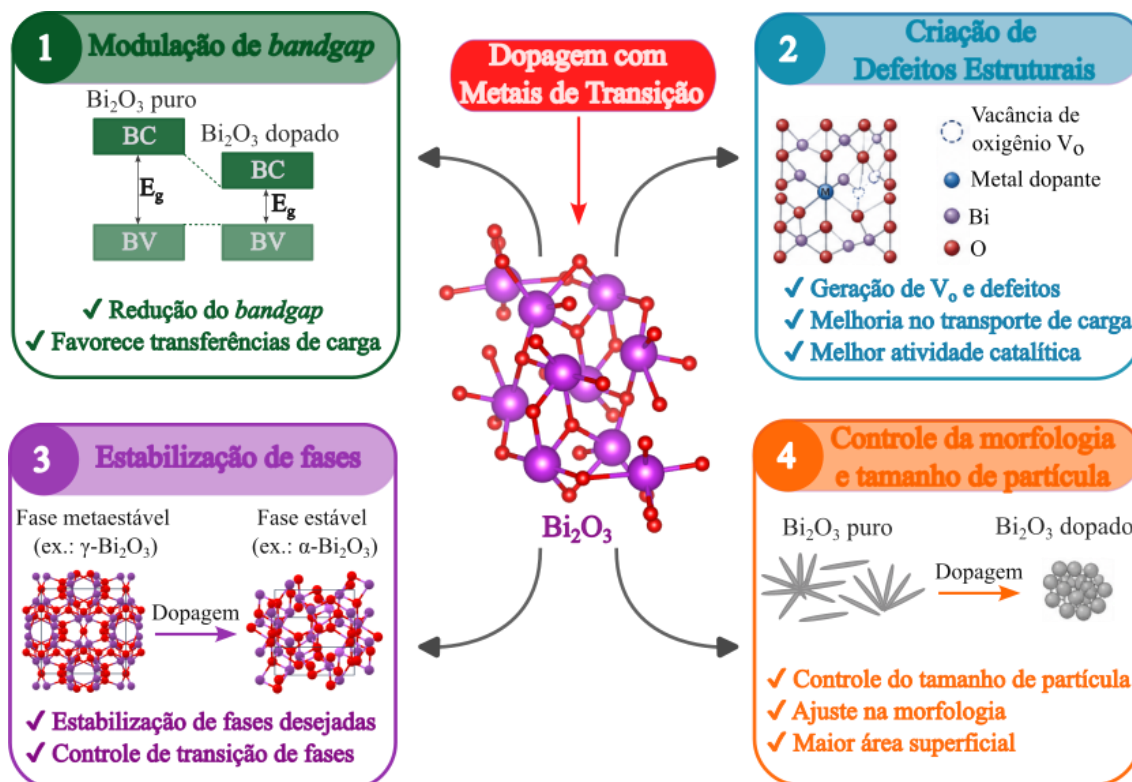
1.3 Modificação da rede por dopagem

O processo de dopagem na matriz de óxidos é uma estratégia útil para promover mudanças nas propriedades do material, como modulação da energia de *gap* (Al Alwan *et al.*, 2025), estabilização de determinada fase (Lemos, S. C. S. *et al.*, 2019) e controle da morfologia das partículas (Yang *et al.*, 2025). Estudos recentes abordando o efeito de dopagem na estrutura do Bi_2O_3 com diferentes metais de transição, como Ni, Mn, Fe, Co, Cu e Zn, demonstram as vantagens do processo de dopagem em termos de modulação em suas propriedades químicas, estruturais, eletrônicas e ópticas, levando a melhores desempenhos do Bi_2O_3 em diversas aplicações.

Os objetivos principais da dopagem, especialmente com metais, estão esquematizados na Figura 5, e se consistem, na maioria das vezes, em: modulação do *bandgap* para facilitar absorção de luz em aplicações fotocatalíticas, como reportado por Mane *et al.*, (2023) na síntese de Bi_2O_3 dopado com Fe; criação de defeitos e vacâncias de oxigênio para facilitar o transporte de carga ou atividade catalítica, como observado no estudo de Ma *et al.*, (2022); estabilização de fases, como nos resultados do estudo de Hassan *et al.*, (2026) no qual foi reportada a estabilização da fase β - Bi_2O_3 com a incorporação de Ni^{2+} ; e controle da morfologia e tamanho de partícula, como estudado por Bhaduri *et al.*, (2025), que estudou o efeito de dopagem na morfologia do Bi_2O_3 com

metais da primeira série de transição (Cr, Fe, Co, Ni, Cu), obtidos por síntese assistida por micro-ondas.

Figura 5 – Representação esquemática dos principais efeitos da dopagem na síntese de nanomateriais de Bi_2O_3 .



Fonte: O autor (2026).

As modificações causadas pelo processo de dopagem podem favorecer a cinética reacional e facilitar os processos de adsorção na superfície do material, tornando-os promissores para aplicações voltadas à fotocatalise (Ashraf *et al.*, 2025), ao desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de energia (G *et al.*, 2025; Mane *et al.*, 2025), atividade antimicrobiana (Kaliyaperumal *et al.*, 2025) e degradação de poluentes (Sa'adah *et al.*, 2025). Esses avanços estão diretamente relacionados à modulação da estrutura eletrônica induzida pelos dopantes e ao aumento da densidade de sítios ativos ou de defeitos estruturais, que favorecem as reações de interesse.

O estudo de Walsh *et al.*, (2013) aponta que o limite da solubilidade do dopante na matriz está relacionado com a quantidade de defeitos formados tolerada pela rede cristalina. Portanto, por apresentar uma rede cristalina tolerante a defeitos e flexível para

acomodar diferentes cátions metálicos, o Bi_2O_3 se mostra como uma matriz adequada que comporta a incorporação de diferentes íons dopantes, resultando em melhorias de condutividade, absorção óptica e reatividade catalítica.

No contexto das reações de redução eletroquímica de CO_2 (CO_2RR), dopantes como Mn, Y, Zn, Co, Ag e Cu facilitam a ativação do CO_2 , estabilizam o intermediário de reação $^*\text{OCHO}$, ajustam os sítios ativos Bi–O e suprimem as reações de evolução de hidrogênio (HER), resultando em eficiências faradaicas para valores frequentemente superiores a 90%. Esses resultados ocorrem devido às alterações na estrutura eletrônica, redistribuição de carga e estabilização dos sítios Bi–O na superfície dos catalisadores, induzidas pelos dopantes, conforme demonstrado em diversos estudos recentes de CO_2RR (Cheng *et al.*, 2025; Guo; Wu; Guo, 2025; Liu, Yumei *et al.*, 2023; Nankya *et al.*, 2024; Xie; Li; Geng, 2025a). Assim, a dopagem com metais de transição se destaca como uma das estratégias mais eficazes para o desenvolvimento de catalisadores eficientes à base de bismuto na conversão de CO_2 .

Dentre os íons metálicos estudados como dopantes, o In^{3+} surge como um candidato promissor para o Bi_2O_3 . Sua similaridade química com o Bi^{3+} , capacidade de modular a estrutura eletrônica em outros óxidos e sua conhecida seletividade para formação de HCOOH na CO_2RR sugerem um potencial efeito sinérgico com o Bi_2O_3 . A incorporação de In^{3+} na rede do Bi_2O_3 pode promover defeitos, como distorções da rede do óxido, pela substituição de espécies Bi^{3+} por In^{3+} , podendo modular as propriedades do material.

Além da presença de defeitos na estrutura do Bi_2O_3 , a morfologia das partículas é outra característica que pode ser modulada pela incorporação dos dopantes e que influencia nas propriedades do material, sendo fundamental para diversas aplicações. Além de considerarem transição de fases, tamanho das partículas e área superficial, Janardhana *et al.*, (2025) estudaram a atividade catalítica de duas diferentes morfologias de Bi_2O_3 e mostraram que a mudança de morfologia do tipo agulhas para uma morfologia do tipo pétalas foi determinante para uma maior atividade catalítica de materiais de Bi_2O_3 . Portanto, o estudo de metodologias de síntese é importante para estabelecer as características do material.

Neste contexto, diferentes métodos de síntese são empregados para a obtenção destes materiais, a fim de que promovam um controle das fases cristalinas, morfologias e do tamanho das partículas em curtos tempos de reação e menores temperaturas de síntese,

possibilitando economia de tempo e energia. Dentre as diversas metodologias estudadas, destaca-se o método hidrotérmico convencional (HC) (Faisal *et al.*, 2014), no qual ocorre o aquecimento indireto do solvente, ou seja, por transmissão de calor, aquecendo primeiro o reator e, por consequência, a solução contendo os reagentes. Neste caso, o material é inicialmente aquecido a partir da sua superfície, que transfere energia térmica para o óxido a ser processado hidrotérmicamente. O método hidrotérmico de micro-ondas (HM) (Komarneni; Roy; Li, 1992; Lima *et al.*, 2008) se consiste em uma adaptação do método HC, na qual é utilizada a radiação micro-ondas para promover o aquecimento direto do meio reacional, permitindo com que a solução contendo os precursores seja diretamente aquecida do seu interior, via mecanismo de polarização dipolar, que converte energia eletromagnética em energia térmica por meio da rotação, fricção e colisão entre as moléculas polares do meio reacional, e o calor é transferido para toda a vizinhança (Romeiro *et al.*, 2020).

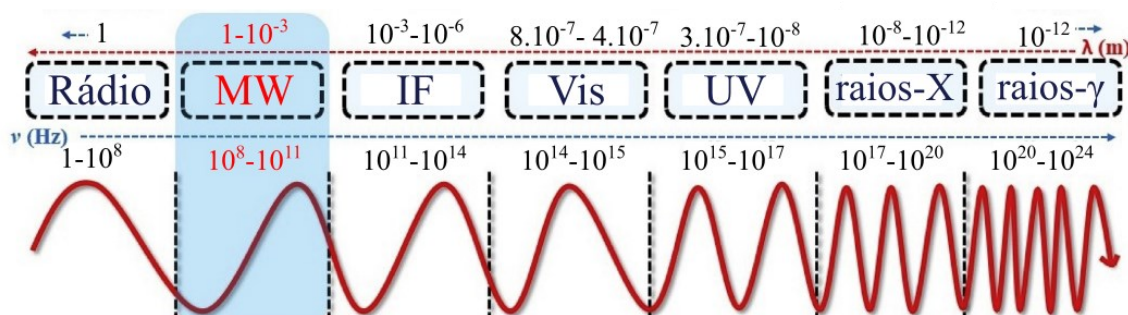
1.4 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM)

Diante das possibilidades de características relacionadas às diferentes organizações estruturais a curto e a longo alcances das nanopartículas, e ao modo como estas influenciam nas aplicações dos nanomateriais que foram discutidas, vê-se a necessidade de adoção de um método de síntese adequado, que promova o controle e estabilidade de uma nucleação homogênea das partículas, para a obtenção de morfologias e estruturas desejadas. O método de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas vem ganhado interesse como alternativa para a obtenção de óxidos nanoestruturados, uma vez que se constitui de um sistema ecologicamente sustentável para a síntese do material em curtos tempos de síntese e baixas temperaturas de reação e promove um meio reacional homogêneo para a distribuição uniforme no tamanho e morfologia das partículas (Gusmão *et al.*, 2021; Lemos, S. C. S. *et al.*, 2019; Lima *et al.*, 2008; Marinho, 2013; Romeiro *et al.*, 2020; Sá *et al.*, 2024).

As micro-ondas (MW, do inglês *microwaves*) são ondas eletromagnéticas registradas entre as frequências de 0,3 a 300 GHz, com comprimentos de onda $1\text{ mm} < \lambda < 1000\text{ mm}$, compreendidas na região entre o infravermelho (IF) e ondas de rádio, conforme ilustrado na Figura 6. O uso das micro-ondas, associado ao método de síntese hidrotérmico, consiste-se em uma alternativa aos métodos tradicionais para a síntese de

pós cerâmicos (Komarneni; Roy; Li, 1992), oferecendo vantagens em termos de economia de energia e sustentabilidade, como a promoção da redução de etapas de síntese, redução de tempo de processamento, economia de energia e baixa poluição ambiental.

Figura 6 – Espectro eletromagnético.



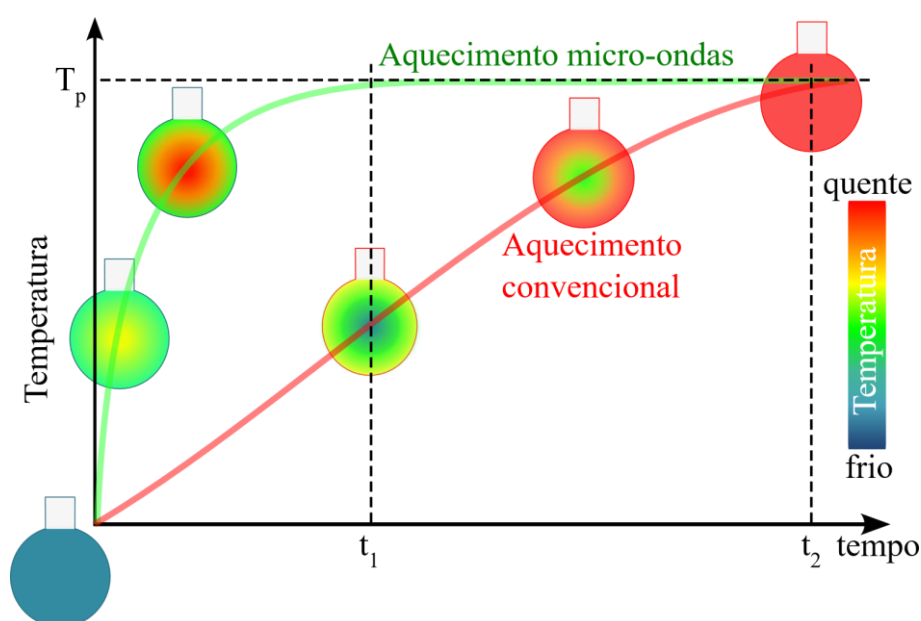
Fonte: Adaptado de (Kumar, Anuj *et al.*, 2020).

As estratégias de aquecimento por micro-ondas (MW) fornecem uma fonte alternativa de calor e possibilitam explorar processos químicos rápidos e síntese acelerada de materiais em escalas reduzidas, substituindo processos que, em métodos de aquecimento convencional, demandam longos tempos de síntese. Normalmente, em aquecimentos convencionais, as paredes do recipiente reacional atuam como mediadoras, absorvendo calor da fonte externa e transferindo energia térmica para o solvente reacional. Em seguida, os reagentes são convertidos em produtos por mecanismos de convecção ou condução de calor. Dessa forma, a região central do material reacional dificilmente atinge a temperatura desejada, devido à formação de gradientes térmicos. Em contrapartida, o aquecimento por micro-ondas promove aquecimento uniforme em todo o volume do sistema reacional, permitindo transferência rápida e homogênea de calor (Kumar, Anuj *et al.*, 2020).

Estudos comparativos do método hidrotérmico convencional (HC) e hidrotérmico de micro-ondas (HM) evidenciam como o aquecimento por micro-ondas acelera o processo de cristalização e aumenta as taxas de nucleação. Este perfil cinético leva à obtenção de partículas com tamanhos e morfologias homogêneos, além de se destacar como uma abordagem mais econômica, sustentável e eficiente em termos de energia devido aos curtos tempos de reação (Alexandre *et al.*, 2026). A Figura 7 ilustra a diferença de eficiência e controle térmico entre os perfis de aquecimento convencional e o assistido

por micro-ondas. O gradiente de temperatura gerado pelo método HC torna mais lento o processo para se atingir a temperatura programada (T_p) de maneira homogênea. Já o aquecimento por micro-ondas fornece um aquecimento volumétrico direto, pois a energia interage diretamente com as moléculas da solução sem aquecer os recipientes da reação. Esse mecanismo permite que a temperatura T_p seja atingida mais rapidamente, em um tempo $t_1 < t_2$, eliminando o gradiente térmico de aquecimento inicial (Schütz *et al.*, 2018).

Figura 7 – Correlação entre tempo e temperatura para o aquecimento convencional e aquecimento por micro-ondas e distribuição de temperatura dentro da mistura reacional.



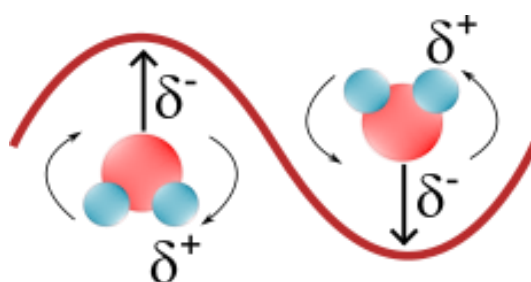
Fonte: Adaptado de (Schütz *et al.*, 2018).

De maneira geral, a radiação micro-ondas interage com o material reacional e gera calor simultaneamente, sem criar gradientes térmicos significativos. A absorção da energia de micro-ondas depende da natureza dos solventes, como sua polaridade, a qual determina sua capacidade de acoplamento eficiente com a irradiação das micro-ondas, refletida na habilidade de aquecer as misturas reacionais. O aquecimento ocorre como consequência das perdas dielétricas causadas pela polarização dipolar.

No mecanismo de polarização dipolar, ilustrado na Figura 8, os dipolos dos reagentes ou solventes começam a se alinhar com o campo elétrico oscilante aplicado e tentam acompanhar sua alternância, provocando o aumento de temperatura do meio reacional devido à energia térmica resultante da rotação, fricção e colisão entre as moléculas polares quando sofrem a irradiação das micro-ondas. Devido à oscilação

constante do campo eletromagnético, a energia absorvida pelas moléculas é dissipada na forma de calor ao voltarem ao seu estado desordenado, quando o campo é removido. Dessa forma, moléculas polares, como água, acetonitrila, etilenoglicol (EG), etanol e DMF, são ativas sob micro-ondas. Já moléculas pouco polares, como éter etílico, benzeno e tolueno são pouco suscetíveis ao aquecimento por micro-ondas. (Kumar, Anuj *et al.*, 2020; Sá *et al.*, 2024; Schütz *et al.*, 2018; Sousa Filho; Serra, 2015).

Figura 8 – Ilustração do mecanismo de aquecimento por polarização dipolar induzido pelas micro-ondas.



Fonte: Adaptado de Sousa *et. al.*, (2015).

A síntese por micro-ondas de óxidos nanocristalinos oferece diversas vantagens intrínsecas, como ampla aplicabilidade, alta produtividade e otimização de produtos e uma abordagem alinhada à química verde, evidenciada pelo uso de água como solvente adequado. As transformações químicas induzidas por micro-ondas permitem a síntese de nanomateriais funcionais de maneira eficiente por meio da variação de parâmetros de síntese, como solvente, pH, concentração de precursores, temperatura e pressão.

Diante das vantagens que o sistema HM proporciona frente ao HC, este método de síntese vem sendo empregado em diversos trabalhos na literatura para a obtenção dos óxidos nanoestruturados. Portanto, as discussões realizadas acerca das propriedades dos nanomateriais de Bi_2O_3 e da influência dos métodos de preparação na obtenção desses nanomateriais em suas aplicações de interesse, enfatizam a relevância científica do presente trabalho para a obtenção, avaliação e aplicação de nanopartículas eficazes e funcionais de Bi_2O_3 via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, a fim de se controlar a morfologia e tamanho das partículas obtidas de maneira ecologicamente sustentável, econômica e energeticamente viável.

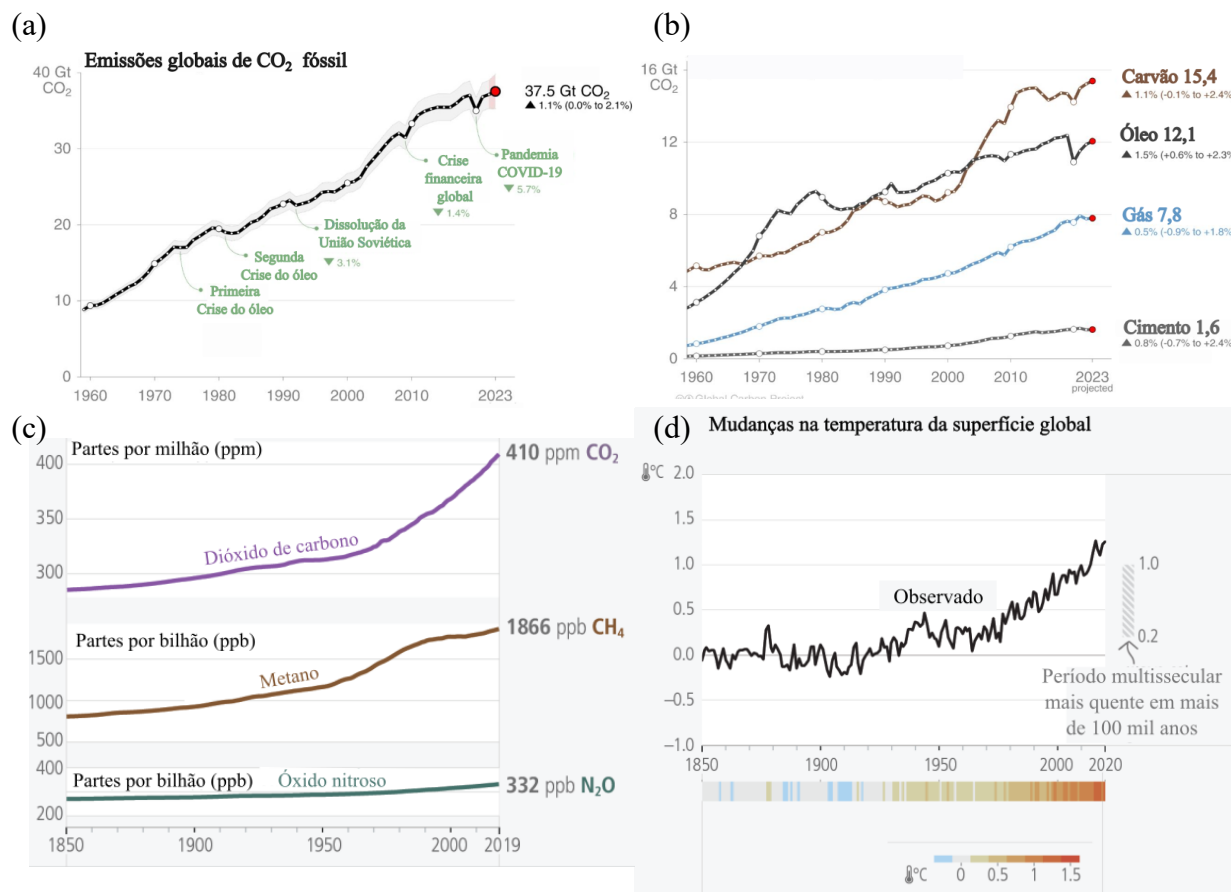
1.5 Redução eletroquímica de CO₂

Dentre os desafios enfrentados pela sociedade moderna, o comprometimento da saúde ambiental é uma urgência que chama atenção das comunidades científicas e líderes ao redor do mundo na atualidade, devido à constante expansão dos setores industriais, o desenvolvimento de novas tecnologias e aumento populacional, que elevam significativamente a demanda energética mundial.

A partir da revolução industrial, a utilização em larga escala de fontes de energia não renováveis, como os combustíveis fósseis, carvão mineral e vegetal, petróleo e gás natural, tem se tornado mais expressiva, resultando em altas emissões de gases do efeito estufa (GEE), como o dióxido de carbono (CO₂), na atmosfera. A utilização dessas fontes de energia permitiu o crescimento industrial, econômico e científico, no entanto, os impactos causados pela emissão de CO₂ ainda não eram estudados e conhecidos à época.

De acordo com o *Global Energy Review*, da Agência Internacional de Energia, as emissões de carbono do setor energético crescem exponencialmente e, em 2023, atingiram um valor de aproximadamente 40 Gt de CO₂ emitidos na atmosfera, como ilustrado na Figura 9 (a). A Figura 9 (b) mostra que a maior parte dessas emissões advém do uso de carvão (15,4 Gt), seguido por óleo (12,1 Gt) e gás (7,8 Gt). Pelos dados obtidos pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) (2023), apresentados na Figura 9 (c-d), é possível verificar o aumento significativo das emissões de GEE e sua relação com o aumento da temperatura da superfície da Terra. A Figura 9 (c) apresenta o aumento das concentrações anuais dos três principais GEE (CO₂, CH₄ e N₂O), sendo possível verificar um aumento de aproximadamente 27% nos níveis de gás CO₂. A Figura 9 (d) apresenta o aumento da temperatura da superfície da Terra, sendo possível verificar que, no período de 2011 a 2020, o valor foi de 1,1 °C superior à média do período de 1850 a 1900 (Yang, Ziyuan *et al.*, 2025; Silva *et al.*, 2025; Lopes; Varela, 2018; Ye *et al.*, 2023; Sui, Peng-Fei *et al.*, 2022).

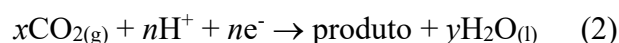
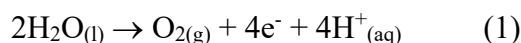
Figura 9 - (a) Emissões globais de CO₂ de 1960 a 2023, (b) emissões anuais de CO₂ a partir de combustíveis fósseis, (c) aumento das emissões de gases de efeito estufa e (d) mudanças na temperatura da superfície global.



Fonte: Adaptado de (Calvin *et al.*, 2023).

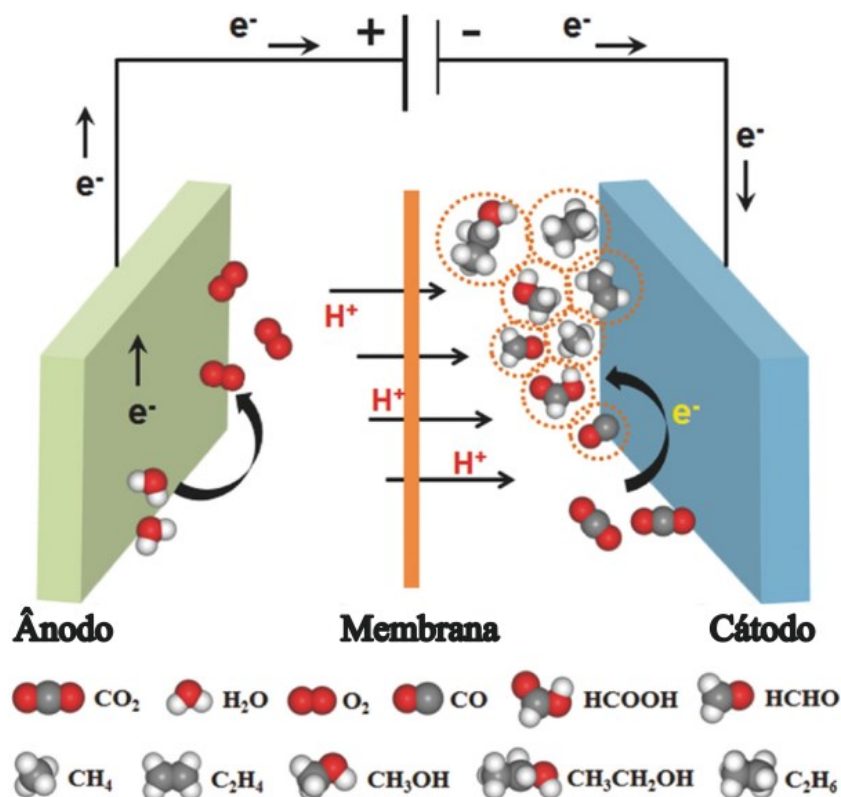
Uma vez que o CO₂ está associado à intensificação do efeito estufa, que contribui para o aquecimento global, são necessárias estratégias para o desenvolvimento de tecnologias funcionais, eficientes e econômicas para promoverem a redução e reciclagem das concentrações de CO₂ na atmosfera, visando mitigar o efeito estufa e evitar crises ambientais. Neste contexto, a conversão de CO₂ em produtos de alto valor agregado via rota eletroquímica é uma alternativa que demonstra resultados promissores para a reduzir as concentrações de CO₂, devido às vantagens associadas a este avanço, como controle da seletividade pelo potencial aplicado, possibilidade de operação em condições amenas, como temperatura ambiente e pressão atmosférica, possibilidade de utilização da água como fonte de prótons e de alimentação por meio de fontes de energia renováveis (solar e eólica) (Contentin *et al.*, 2012; Yin *et al.*, 2013).

As reações de redução eletroquímica de CO₂ ocorrem em uma célula eletroquímica, conforme ilustrado no esquema da Figura 10. De modo geral, a célula é composta por um cátodo, que possui o catalisador depositado em sua superfície para promover a redução do CO₂; um ânodo, que promove a reação de evolução de oxigênio a partir da oxidação da água; o eletrólito, que favorece o transporte de massa dos reagentes e produtos; e uma membrana aniônica ou protônica que permite a estabilização da carga entre o cátodo e o ânodo e evita o transporte de produtos entre os compartimentos da célula. De acordo com Liu, Xiao; Inagaki; Gong, (2016), ao ser aplicada uma determinada diferença de potencial elétrico entre os eletrodos que compõem a célula eletrolítica, na qual ocorrem as reações de redução de CO₂, ocorre a oxidação da água no ânodo e a reação de redução do CO₂ no cátodo, conforme expresso na Equação 1 e Equação 2, respectivamente.



Simultaneamente, no cátodo, essas reações promovem a redução do CO₂ em uma variedade de produtos, como CO, CH₄, HCOOH, C₂H₅OH e C₂H₄, a depender do número de elétrons e prótons envolvidos na reação e da composição do catalisador, resultando na reciclagem deste gás (Chang *et al.*, 2022; Gu *et al.*, 2018). A Tabela 1 apresenta as reações de formação dos principais produtos obtidos via redução eletroquímica do CO₂. Dentre eles, o ácido fórmico (HCOOH) se destaca pelas suas diversas aplicações, como em sistemas de transporte e armazenamento de hidrogênio, devido à sua portabilidade, estabilidade e alta capacidade volumétrica para armazenamento de H₂ (Mardini; Bicer, 2021). Verma *et al.*, (2016) destacam o HCOOH como um produto economicamente viável via redução eletroquímica de CO₂, devido à alta seletividade para sua obtenção, uma vez que no mecanismo reacional para formação do HCOOH, nestas condições, apenas dois elétrons e dois prótons estão envolvidos nas reações, tornando-a mais simples que as reações que levam a produtos com mais átomos de carbono, como C₂H₅OH, C₂H₄, ou hidrocarbonetos complexos (Wang, Genxiang *et al.*, 2021; Zhang, Ziqi *et al.*, 2024).

Figura 10 – Ilustração esquemática de uma célula eletroquímica reacional e dos possíveis produtos formados a partir do processo de redução eletroquímica de CO₂.



Fonte: Adaptado de (Zhang, Wenjun *et al.*, 2018).

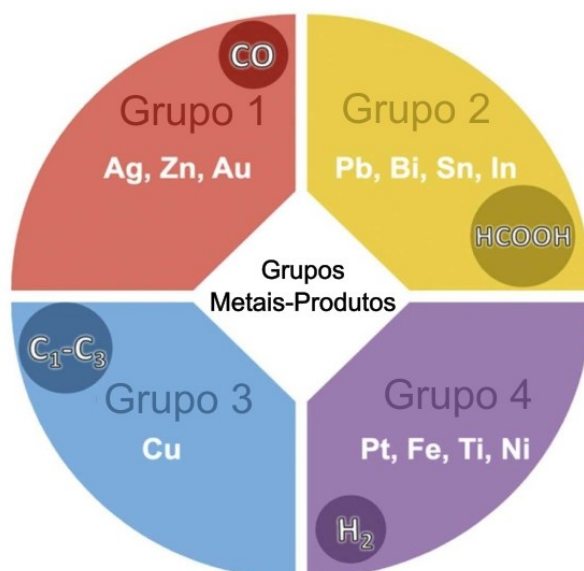
Tabela 1 – Reações de redução eletroquímica de CO₂ em ambiente aquoso e seus respectivos potenciais de redução E° (V vs EPH em pH 7,0).

Produtos	Reação	E° (V)
Ácido fórmico	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}_{(\text{l})}$	-0,61
Monóxido de carbono	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-0,53
Formaldeído	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-0,48
Metanol	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 6\text{H}^+_{(\text{aq})} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-0,38
Etanol	$2\text{CO}_{2(\text{g})} + 12\text{H}^+_{(\text{aq})} + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{l})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-0,33
Etileno	$2\text{CO}_{2(\text{g})} + 12\text{H}^+_{(\text{aq})} + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-0,34
Etano	$2\text{CO}_{2(\text{g})} + 14\text{H}^+_{(\text{aq})} + 14\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-0,27
Propanol	$3\text{CO}_{2(\text{g})} + 18\text{H}^+_{(\text{aq})} + 18\text{e}^- \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(\text{l})} + 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	-0,32

Fonte: Adaptado de (Zhang, Wenjun *et al.*, 2018).

Conforme reportado por Hongrutai *et al.*, (2022), a seletividade dos produtos obtidos via CO₂RR está relacionada com a mudança na energia de ligação dos intermediários, que afeta a rota da reação. Dessa forma, os eletrodos metálicos aplicados às CO₂RR são classificados em quatro grupos distintos, conforme ilustrado na Figura 11: Ag, Zn e Au (Grupo 1), que levam à formação principalmente de monóxido de carbono (CO); Pb, Bi, Sn e In (Grupo 2), que produzem principalmente ácido fórmico (HCOOH); Cu (Grupo 3), que se destaca por ser capaz de reduzir o CO₂ a produtos com múltiplos carbonos, como hidrocarbonetos, álcoois e aldeídos; Pt, Fe, Ti e Ni (Grupo 4), que possuem seletividade para produzir H₂.

Figura 11 – Grupos de metais e seus produtos majoritários nas reações de redução de CO₂.



Fonte: Adaptado de (Hongrutai *et al.*, 2022).

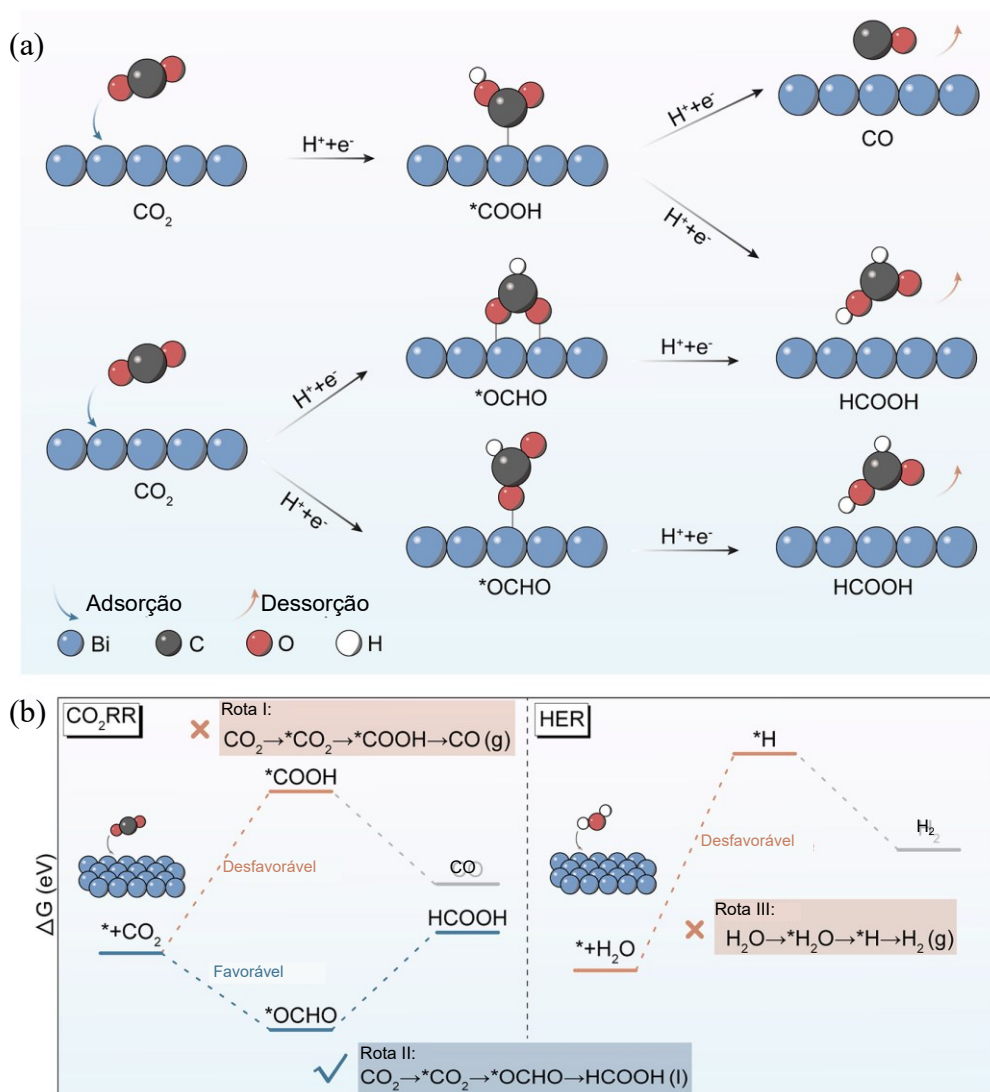
Contudo, apesar dos avanços na área de redução eletroquímica de CO₂, ainda há diversos desafios associados a este método a serem superados, como a baixa solubilidade de CO₂ em água, o processo limitado de transferência de massa do CO₂ (que resulta em baixas densidades de corrente) e área superficial limitada do eletrodo, além das reações eletroquímicas de evolução de H₂, que afetam a seletividade da reação para a formação do produto desejado (Wu *et al.*, 2023). Portanto, o desenvolvimento de catalisadores eficientes, seletivos e estáveis para estas reações é um desafio a ser superado (Puppín *et al.*, 2020; Wang, Yanhong *et al.*, 2019).

Estudos confirmam que os óxidos metálicos são materiais promissores para aplicações eletrocatalíticas, uma vez que apresentam propriedades eletrônicas e estruturais que favorecem a atividade catalítica, devido à presença de defeitos e grande área superficial (Zhang, Ziqi *et al.*, 2024). De acordo com a literatura, para os catalisadores aplicados às CO₂RR, o bismuto encontra-se no Grupo 2 (juntamente Pb, Sn e In) e promove a formação de ácido fórmico (HCOOH) a partir da forte interação com o intermediário *OCHO no mecanismo de reação da redução eletroquímica de CO₂ e reduzem a formação de H₂.

A discussão publicada por Zhao *et al.*, (2025) descreve as rotas reacionais e o perfil de energia livre envolvidas nas CO₂RR que podem levar à formação de HCOOH ou CO para catalisadores à base de bismuto, como ilustrado na Figura 12 (a) e (b), respectivamente. De acordo com os autores, a formação de HCOOH ocorre por um processo envolvendo dois elétrons e dois prótons em três etapas concertadas: (i) a adsorção da molécula de CO₂; (ii) a protonação do carbono e formação do intermediário *OCHO; (iii) a dessorção do produto final.

Pela Figura 12 (a), a adsorção da molécula de CO₂ pelo átomo de carbono leva a protonação a ocorrer preferencialmente no átomo de oxigênio e à formação do intermediário *COOH, resultando em CO como produto final. Em contrapartida, quando a superfície do catalisador apresenta forte adsorção com o átomo de oxigênio, a protonação do carbono é favorecida, levando à formação do intermediário *OCHO, precursor para a produção de HCOOH. Os catalisadores à base de bismuto estabilizam o intermediário *OCHO, conforme ilustrado na Figura 12 (b), que apresenta a justificativa termodinâmica através das energias livres de Gibbs (ΔG). Os orbitais 6p do bismuto interagem eletronicamente com os átomos de oxigênio do intermediário *OCHO, diminuindo a energia de formação deste intermediário em comparação com as rotas do *COOH. Após a formação do intermediário *OCHO, ocorre uma etapa adicional de protonação e transferência eletrônica, seguida pela dessorção do HCOOH da superfície do catalisador. Além disso, o bismuto apresenta baixa energia de adsorção para hidrogênio, que desfavorece a ocorrência das reações competitivas de evolução de hidrogênio (HER) (Hongrutai *et al.*, 2022; Zhang, Baohua *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2025).

Figura 12 – Rotas reacionais para a formação de CO e HCOOH/HCOO⁻ via CO₂RR (a) e perfil de energia livre envolvida nos caminhos reacionais para CO₂RR em catalisadores de bismuto, demonstrando a preferência termodinâmica para produção de HCOOH (b).

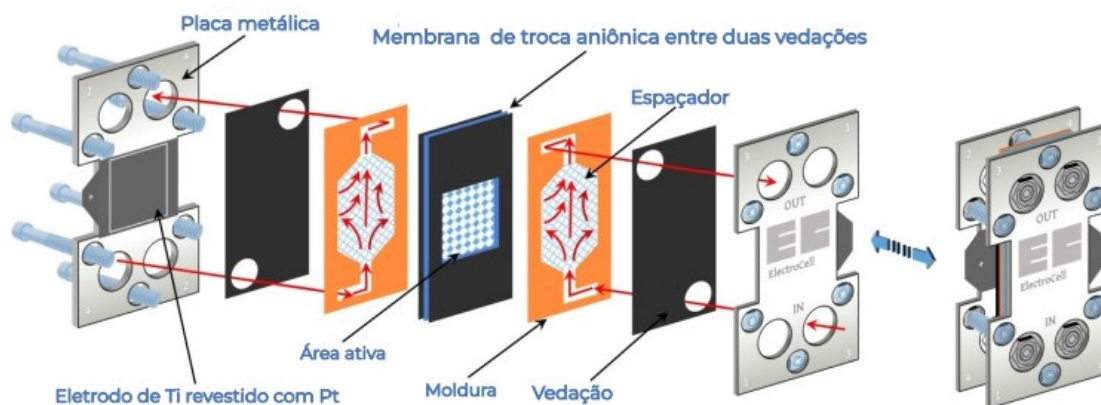


Fonte: Adaptado de (Zhao *et al.*, 2025).

Com relação ao tipo de célula eletroquímica para as CO₂RR, a célula eletroquímica de fluxo, ilustrada na Figura 13, vem sendo largamente empregada, uma vez que apresentam arquitetura similar a eletrolisadores comerciais. Neste tipo de célula, o eletrólito é circulado nos compartimentos catódicos e anódicos, enquanto a alimentação de CO₂ ocorre no compartimento gasoso, posicionado atrás do eletrodo de difusão gasosa. O eletrodo de difusão gasosa, à base de carbono, é um material poroso, hidrofóbico e condutor, e possui o catalisador depositado em sua superfície. Estas características do eletrodo permitem que o CO₂ seja difundido pela sua estrutura porosa e impedem a

entrada de eletrólito nos poros, devido à sua alta hidrofobicidade, de modo que o CO_2 é fornecido diretamente na interface do catalisador/eletrólito (Yuan *et al.*, 2023).

Figura 13 – Representação esquemática de uma célula eletroquímica de fluxo.



Fonte: Adaptado de (Kuldeep *et al.*, 2022).

Esta arquitetura de célula possui o eletrodo de referência no compartimento catódico, que possibilita a medida do potencial aplicado no eletrodo de trabalho, e permite que a reação de eletrólise do CO_2 ocorra em condições mais favoráveis, como em eletrólito alcalino (pH maior que 12), que suprime a formação de hidrogênio por apresentar menor disponibilidade de H^+ , e reduz o sobrepotencial da redução de CO_2 . A alta condutividade iônica dos eletrólitos de hidróxido, como KOH e NaOH, em comparação com a dos eletrólitos de pH neutro, como KHCO_3 , reduz as perdas ôhmicas e aumenta a eficiência energética geral do sistema (Nguyen; Dinh, 2020). Além disso, a utilização de soluções de KOH como eletrólito deste tipo de célula permite que ânodos constituídos por metais economicamente mais viáveis, como níquel (Ni), sejam empregados na constituição da célula, uma vez que garantem a estabilidade do metal em meio alcalino. Para garantir a estabilidade do ânodo em eletrólitos neutros ou ácidos, é necessário o uso de ânodos constituídos por metais nobres, como o irídio (Ir) e a platina (Pt) (Vass *et al.*, 2022).

Com relação aos catalisadores utilizados para as CO_2RR , limitações em termos de estabilidade e atividade são enfrentadas para catalisadores convencionais à base de bismuto. Portanto, diferentes estratégias para melhorar a eficiência das reações de redução de CO_2 com catalisadores à base de bismuto são adotadas na literatura, como

ativação da superfície do eletrodo (Chang *et al.*, 2022), heterojunções (Peng *et al.*, 2024) e dopagem (Hongrutai *et al.*, 2022). De acordo com Yang, *et al.*, (2025), a dopagem se destaca dentre essas alternativas como uma estratégia para provocar perturbações e desordem na rede cristalina do óxido, modificar a morfologia e tamanho das partículas, superfície e propriedades eletrônicas dos eletrocatalisadores, favorecendo a eficiência das reações de redução de CO₂. Os catalisadores à base de óxidos mantêm a seletividade de seu grupo metálico, atingindo eficiências faradaicas (FE) significativamente mais altas, devido às propriedades eletrônicas favoráveis dos óxidos metálicos para este tipo de aplicação (Hongrutai *et al.*, 2022).

Portanto, a incorporação de dopantes na rede do Bi₂O₃ é uma alternativa para favorecer o efeito sinérgico nas reações de redução de CO₂. Dentre as diversas possibilidades de dopantes incorporados na matriz do Bi₂O₃ na literatura, o índio é um candidato promissor, pertencente ao grupo 13 da tabela periódica e, assim como o bismuto, ao grupo 2 dos metais aplicados às CO₂RR, que favorecem a formação de HCOOH. Dessa forma, a presença de íons In³⁺ pode causar um efeito sinérgico com o bismuto, resultando em um eletrocatalisador com melhor seletividade para a produção de HCOOH via CO₂RR. Estudos indicam que as perturbações causadas por este dopante na matriz do Bi₂O₃ podem influenciar as forças de adsorção entre o catalisador e o substrato, processos que regem a cinética das reações catalíticas (Sui, Peng-Fei *et al.*, 2023a; Zhang, Junying *et al.*, 2014).

Os parâmetros de síntese para a obtenção destes materiais, como temperatura, tempo de reação e precursores utilizados, são fatores determinantes para a formação da fase cristalina obtida e morfologia destes óxidos, que influenciam diretamente na atividade destes materiais para as aplicações propostas. Portanto, o método de síntese é de extrema importância para a obtenção de materiais com alta atividade, estabilidade e eficiência. O método de síntese hidrotérmico de micro-ondas adotado neste trabalho, para a obtenção de nanopartículas de Bi₂O₃ puro e de Bi₂O₃ dopado com diferentes concentrações de In³⁺, tem se mostrado eficiente na síntese de diversos materiais, proporcionando um bom controle sobre a forma e tamanho das partículas e menor custo energético para aplicação promissora como eletrocatalisadores para a redução de CO₂.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de óxido de bismuto e de óxido de bismuto dopado com diferentes concentrações de íons In^{3+} em curtos tempos de reação e baixa temperatura de síntese, pelo método hidrotérmico de micro-ondas, e estudar suas propriedades eletrocatalíticas promissoras nas reações de redução eletroquímica de CO_2 .

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito da variação dos parâmetros de síntese como tempo de reação e concentração de precursor de In^{3+} na estabilização das fases cristalinas, controle de morfologia e na formação de defeitos que afetam diretamente as propriedades eletrônicas do óxido de bismuto pelo método hidrotérmico de micro-ondas;
- Caracterizar estrutural e morfologicamente as amostras obtidas por técnicas convencionais de caracterização experimental de Química Inorgânica do Estado Sólido, como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) e análise de área superficial via método Brunauer-Emmett-Teller (BET);
- Avaliar a atividade eletrocatalítica e seletividade dos nanomateriais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ como eletrocatalisadores para a formação de HCOOH a partir da redução eletroquímica de gás CO_2 ;
- Realizar as caracterizações eletroquímicas dos materiais sintetizados e dos eletrodos preparados, como a determinação da área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA) via capacitância de dupla camada (C_{dl}) e espectroscopia de impedância eletroquímica (IES), para investigar o efeito da variação do dopante na eficiência e atividade eletrocatalítica dos materiais obtidos para a formação de HCOOH .

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e reagentes

A síntese dos materiais pelo método hidrotérmico de micro-ondas foi realizada no laboratório de pesquisa de Química Inorgânica do Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN), do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Os experimentos de redução eletroquímica foram realizados no Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM), do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Os reagentes químicos utilizados para síntese dos materiais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes químicos utilizados na obtenção dos materiais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido nítrico	HNO_3	-	<i>Synth</i>
Álcool Etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99,8	<i>Synth</i>
Hidróxido de Sódio	NaOH	98,0	<i>Panreac</i>
Nitrato de bismuto	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\geq 98,0$	<i>Sigma-Aldrich</i>
Nitrato de índio	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	$\geq 99,0$	<i>Sigma-Aldrich</i>

Fonte: O autor (2026).

3.2. Síntese dos nanomateriais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Os materiais foram obtidos por duas rotas de síntese, nas quais variou-se o tempo de síntese e a concentração do dopante In^{3+} , conforme apresentado na Tabela 3.

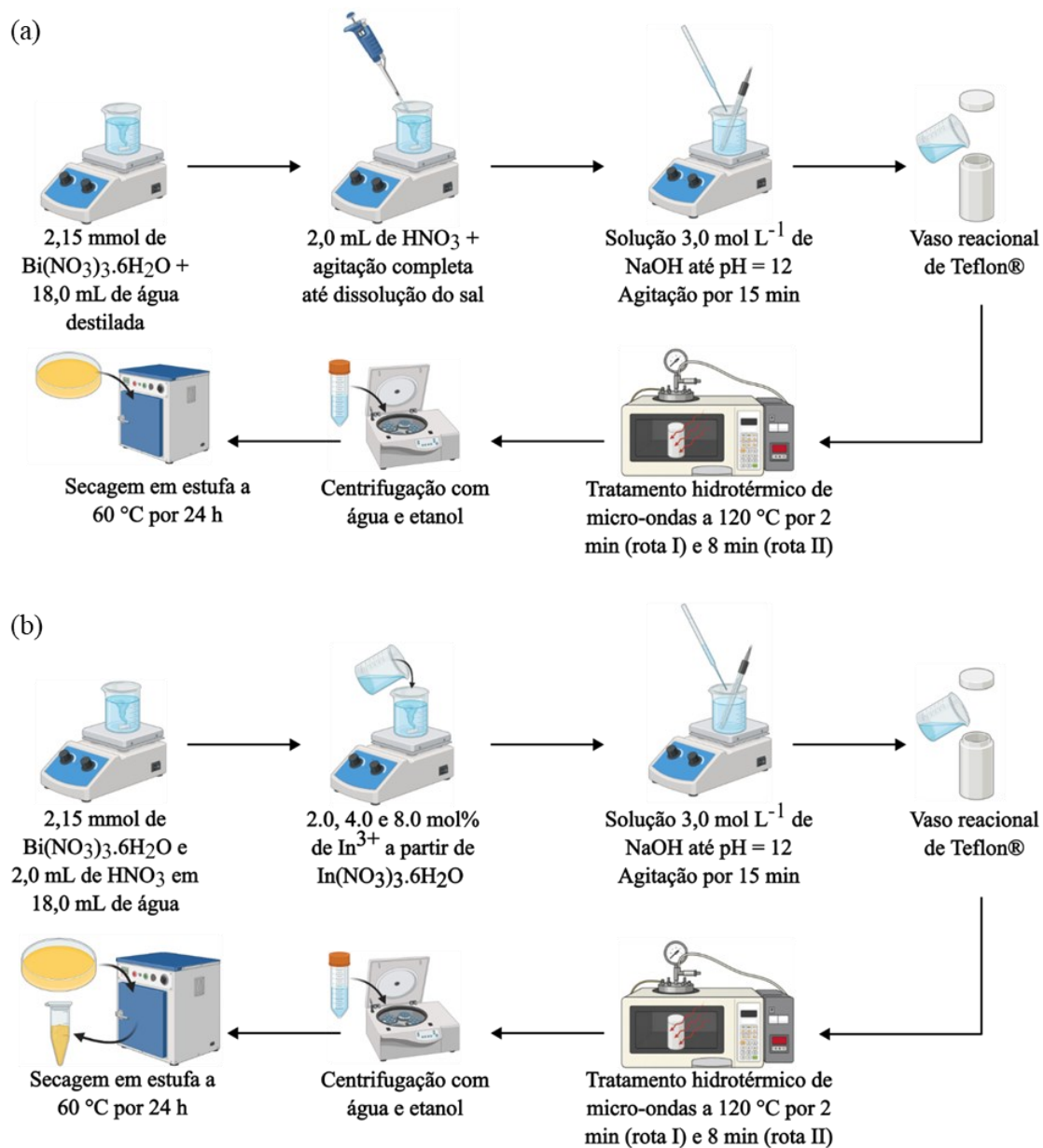
Tabela 3 – Parâmetros de síntese para a obtenção das séries de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Rota de síntese	Tempo de tratamento hidrotérmico (minutos)	% (mol) In^{3+}	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)
I	2	0,0	120	5
		2,0		
		4,0		
		8,0		
II	8	0,0	120	5
		2,0		
		4,0		
		8,0		

Fonte: O autor (2026).

O esquema apresentado na Figura 14 (a-b) ilustra a síntese das amostras de Bi_2O_3 , que foram obtidas pela dissolução de $2,15 \cdot 10^{-3}$ mol de nitrato de bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) em um béquer contendo 18,0 mL de água destilada e 2,0 mL de ácido nítrico (HNO_3), sob agitação até completa dissolução do sal. Em seguida, para ajuste do pH, adicionou-se gota a gota, uma solução $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH até que o valor de $\text{pH} = 12$ fosse atingido. Para a síntese das amostras dopadas, $4,30 \cdot 10^{-5}$ mol, $8,60 \cdot 10^{-5}$ mol e $17,20 \cdot 10^{-5}$ mol de nitrato de índio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) foram dissolvidos, e adicionados à solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ antes do ajuste de pH. As suspensões formadas foram mantidas em agitação por 15 minutos e transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno (Teflon®) e seladas em um reator. Em seguida, as suspensões foram submetidas ao tratamento hidrotérmico de micro-ondas, no qual o reator foi aquecido a 120°C por 2 minutos (série I) e por 8 minutos (série II), com taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol, e secos em estufa a 60°C .

Figura 14 – Esquema representativo do processo de síntese dos materiais de Bi_2O_3 (a) e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b) pelo método hidrotérmico de micro-ondas nos tempos de síntese de 2 e 8 minutos.



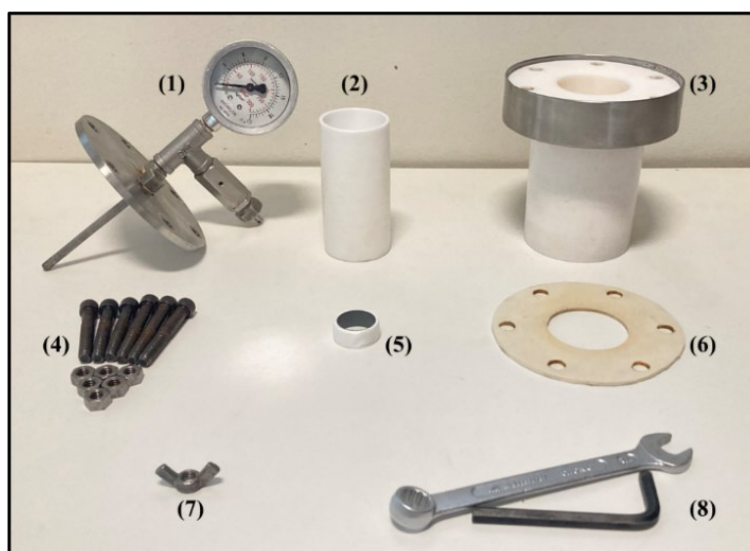
Fonte: O autor (2026).

3.3. Método de síntese

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas adotado neste trabalho se consiste na modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Parasonic – 2,45 GHz, 800 W), que comporta o reator e o recipiente de Teflon, e emite a radiação micro-ondas para o meio reacional, promovendo o aquecimento. Com o auxílio de seis parafusos, uma tampa de aço inoxidável, contendo um manômetro e uma válvula de segurança, sela o recipiente de Teflon contendo o meio reacional. A fim de se evitar a ocorrência de danos elétricos ao equipamento, todo o sistema foi aterrado.

O sistema que comporta o meio reacional, ou seja, o reator e o recipiente de Teflon, bem como os demais aparatos que compõem a célula reacional e auxiliam na selagem são apresentados na Figura 15. O sistema hidrotérmico completo, com painel externo com controlador de temperatura segue na Figura 16.

Figura 15 – Aparatos e componentes do sistema hidrotérmico de micro-ondas. (1) Manômetro e válvula de segurança do reator; (2) recipiente de teflon; (3) reator de teflon; (4) parafusos e roscas de encaixe; (5) fita veda-rosca; (6) borracha de vedação; (7) parafuso de aterramento; (8) ferramentas para vedação do reator.



Fonte: O autor (2026).

Figura 16 – Sistema hidrotérmico de micro-ondas aplicado na obtenção do Bi_2O_3 e dos materiais dopados.



Fonte: O autor (2026).

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização para a identificação de materiais cristalinos, isto é, materiais cujas estruturas se repetem de maneira periódica e tridimensional, tendo sido empregada neste trabalho para a elucidação das amostras de Bi_2O_3 e dos materiais dopados, sintetizados via método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Trata-se de um método de caracterização não destrutivo, baseado na incidência de um feixe de raios X em ângulos variáveis na amostra. Ao serem difratados pela amostra, os raios X sofrem interferências construtivas e destrutivas, ocasionadas por sua interação com os elétrons dos átomos que compõem esses materiais. Interferências construtivas resultam em um conjunto de linhas ou picos de difração, as variações nas intensidades dos raios X difratados são medidas, registradas e plotadas em função dos ângulos de rotação da amostra, sendo possível a obtenção de um padrão de difração único para cada tipo de cristal. É possível obter, por meio desta técnica, informações a respeito das fases cristalinas formadas no material pela incorporação de outros elementos e na influência da variação dos parâmetros de síntese na estrutura do material (Bleicher; Sasaki, 2000; Lemos, S., 2021).

A partir dos difratogramas obtidos experimentalmente pela técnica de DRX, empregando o método de Refinamento Rietveld, é possível obter informações como parâmetro de rede, volume de célula, deformações de rede cristalina e quantificação das fases presentes na amostra (Rietveld, 1969). O Refinamento Rietveld se trata de um ajuste matemático do difratograma obtido experimentalmente a um padrão difratométrico, resultando em um difratograma calculado, que deve se aproximar o máximo possível do difratograma observado (experimental), para que o refinamento seja considerado eficiente e para se afirmar que os dados obtidos se aproximam da estrutura cristalina real. Além disso, a verificação da qualidade do refinamento pode ser verificada pelos valores dos índices de confiabilidade R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 gerados pelo método Rietveld. Contudo, os valores de R, apesar de úteis para melhorias no modelo, não são interpretados isoladamente, mas em conjunto com o ajuste do padrão calculado para os dados observados, que é o critério mais importante para verificação da qualidade de um refinamento (McCusker *et al.*, 1999).

Os difratogramas de raios X obtidos para caracterização estrutural a longo alcance dos materiais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ foram obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD 6000 (Japão), equipado com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), utilizando tensão 40 kV, corrente 30 mA, em um intervalo de 10 a 100° no modo 2θ e *scan speed* $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, no Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, pertencente à Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM/PROPP).

Os refinamentos dos dados experimentais dos difratogramas de raios X foram realizados pelo método de Rietveld, utilizando o software *General Structure Analysis System* (GSAS) com interface gráfica EXPGUI (A.C. Larson, 2004). Os padrões de difração utilizados nos refinamentos foram obtidos no banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.4.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman se trata de uma técnica de caracterização a curto alcance, não destrutiva, que provoca a vibração dos átomos que compõem a substância e se baseia na incidência de um feixe de radiação por um laser de baixa potência na amostra a ser analisada. Ao ser incidida na amostra, a radiação sofre

espalhamento e atua na nuvem eletrônica dos átomos, polarizando-a e criando um dipolo induzido, que oscila na mesma frequência da radiação incidida. A vibração dos átomos faz com que a magnitude do dipolo induzido varie com a mesma frequência da vibração, gerando uma banda no espectro Raman. As bandas obtidas pelos espectros Raman permitem a identificação de compostos e podem indicar a presença de diferentes elementos incorporados em materiais cristalinos (KLOPROGGE, 2017; MARTINIS & OLIVEIRA, 2016; WOLFGONG, 2016).

Neste trabalho, os espectros Raman foram obtidos por um espectrômetro de modelo LabRAM HR Evolution – HORIBA que opera com um laser de argônio de comprimento de onda $\lambda = 532$ nm, no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, pertencente à RELAM. O intervalo do deslocamento Raman variou de 100 a 700 cm^{-1} .

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização de materiais de escala nanométrica, a microscopia eletrônica de varredura é um método que se destaca, pois a técnica fornece imagens de microscopias que permitem a visualização da morfologia, organização e tamanho das partículas. A técnica se consiste na incidência de um feixe de elétrons na amostra, que emite diferentes sinais a cada região em que o feixe é incidido e a intensidade do sinal é usada para modular os pixels da imagem correspondente à topografia da superfície da amostra. Os sinais coletados em série são combinados para formar a imagem (BRODUSH *et al.*, 2021; INKSON, 2016).

As imagens de microscopias deste trabalho foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura de modelo VEGA 3 LMU da marca Tescan, da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia. O equipamento foi operado a 10 kV e a 30 kV, com ampliações de 30.000x. O tamanho médio das nanopartículas obtidas foi determinado com auxílio do software *ImageJ*.

3.4.4 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) é uma utilizada principalmente para estudos da superfície de um

material, com sensibilidade superficial na faixa de 3-10 nm. Esta técnica de caracterização permite determinar a composição elementar e estados de oxidação dos elementos presentes na amostra, sendo usualmente aplicada para a caracterização de semicondutores.

A técnica de XPS se consiste na incidência de um feixe de raios X que provoca a excitação dos níveis mais internos dos átomos que compõem a amostra, causando a emissão de fotoelétrons (elétrons retirados de um material após a absorção de energia). Os fotoelétrons fornecem informações sobre a energia de cada nível e, portanto, sobre a natureza de cada átomo emissor. A técnica fornece a energia de ligação E_L característica de cada elemento pela diferença entre a energia do feixe ($h\nu$) e a energia cinética E_k do fotoelétron: $E_L = h\nu - E_k$ (BARRY CARTER; GRANT NORTON, 2007).

As medidas de XPS foram realizadas em um espectrômetro de raios X Scienta-Omicron ESCA, equipado com fonte de raios X Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), no Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) do Instituto de Física (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). A análise dos espectros foi feita com auxílio do software CasaXPS (Casa Software Ltd.) após calibração do sinal de carbono (283,9 eV).

3.5 Testes para a redução eletroquímica de CO₂

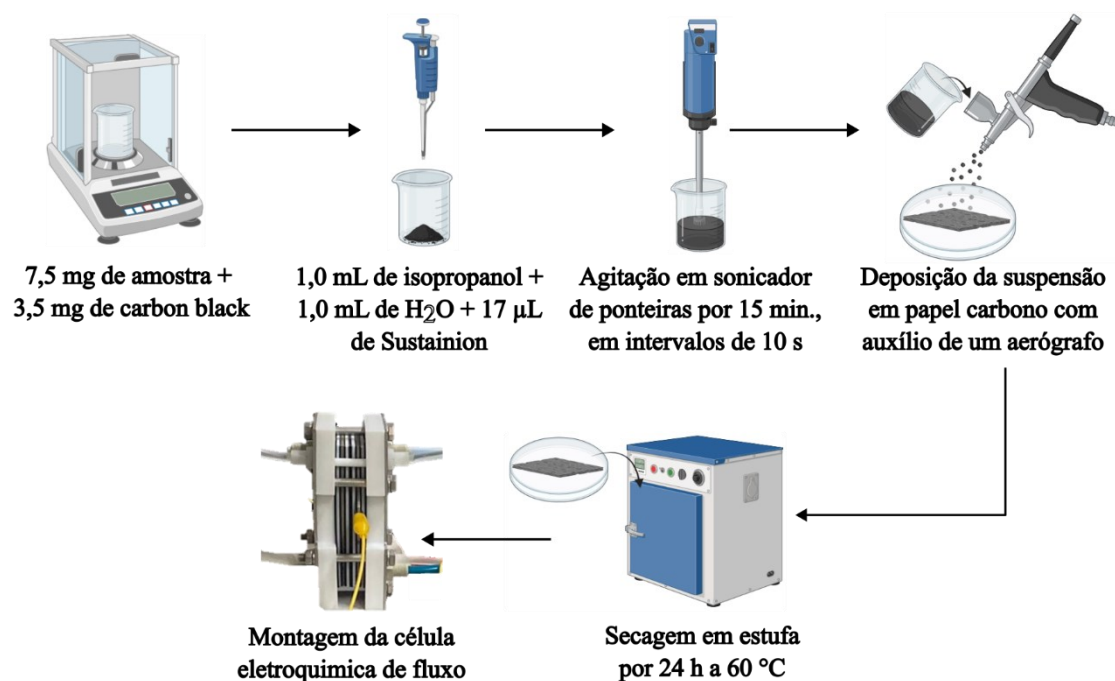
Para a aplicação dos materiais de Bi₂O₃ e In³⁺-Bi₂O₃ como eletrocatalisadores para formação de HCOOH pela redução de CO₂, utilizou-se o método eletroquímico por célula de fluxo, adotado por Silva *et al.*, (2025), cujo procedimento experimental se divide em duas principais etapas: etapa de deposição dos nanomateriais na superfície de carbono, para a construção do eletrodo de trabalho, e etapa de montagem e execução da célula eletroquímica.

3.5.1. Preparação dos eletrodos à base de Bi₂O₃ e In³⁺-Bi₂O₃

Conforme ilustrado pelo esquema da Figura 17, nesta primeira etapa, foi preparada uma dispersão contendo 1,0 mL de isopropanol, 1,0 mL de água destilada, 17 μ L de Ionômero Sustainion, 3,75 mg de *carbon black* e 7,50 mg das amostras de Bi₂O₃ e In³⁺-Bi₂O₃. A suspensão foi submetida a agitação em ultrassom de ponta por 15 minutos, com intervalos de 10 segundos. Por fim, a suspensão foi depositada sobre papel carbono

por pulverização (*spray coating*), com o auxílio de um aerógrafo Vonder com mini compressor, sobre uma chapa de aquecimento a aproximadamente 100 °C.

Figura 17 – Esquema representativo do procedimento experimental do preparo do eletrodo de trabalho para redução eletroquímica.



Fonte: O autor (2026).

3.5.2. Redução eletroquímica de CO₂

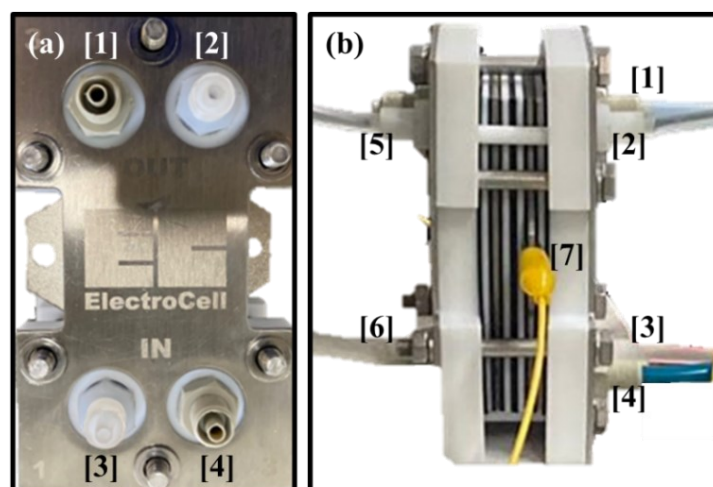
Nesta segunda etapa, os experimentos de redução eletroquímica de CO₂ foram realizados utilizando uma célula eletroquímica de fluxo (Micro Flow Cell, Electrocell®), um potenciostato (PGSTAT204, Metrohm Autolab) e um controlador de fluxo de gás (Alborg) para alimentar a célula com gás CO₂. Foram utilizados os eletrodos de trabalho com 1 cm² de área, Ag/AgCl e uma folha de níquel (1 mm de espessura) como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente, e uma membrana de troca aniônica (FAB-PK-130, Fumasep) para separar o cátodo do ânodo. Como eletrólito, soluções de KOH (1,0 mol L⁻¹) foram utilizadas e alimentadas à célula por duas bombas peristálticas (Gilson, Minipulse 3) em um fluxo de 6 mL min⁻¹. A célula foi alimentada com gás CO₂ por um controlador de fluxo de gás (Alborg, Orangeburg), a um fluxo de 30 mL min⁻¹. A

atividade eletrocatalítica das amostras foi avaliada por dois experimentos eletroquímicos: curva de polarização e eletrólise (cronoamperometria).

As curvas de polarização foram obtidas pelas medidas de corrente elétrica durante 50 segundos em potenciais aplicados a uma janela de -0,2 a -1,2 V *vs.* RHE. As reações de eletrólise foram realizadas em potencial aplicado de -0,8 V *vs.* RHE durante 2 horas e os produtos da fase gasosa e líquida foram coletados a cada 30 minutos para posterior análise e quantificação. Os produtos da fase gasosa foram armazenados em uma bolsa de amostragem de gás e alíquotas de 500 μL foram coletadas para análise e quantificação dos gases obtidos por cromatografia gasosa em um cromatógrafo CLARUS 580. Para quantificação de HCOOH na fase líquida por cromatografia líquida de alta eficiência, alíquotas de 5 mL do eletrólito foram coletadas e utilizou-se uma solução de H_3PO_4 (4,0 mol L^{-1}) para ajuste do pH (pH = 2). As alíquotas foram filtradas e injetadas em um cromatógrafo Shimadzu, modelo LC-20A com destaque, Supelcogel C610H, coluna 30 cm x 7,8 mm, detector ultravioleta no comprimento de onda de 210 nm.

Para a construção da célula de fluxo, os eletrodos anteriormente preparados foram cortados em dimensões de 1 cm^2 (dimensão do suporte do cátodo na célula eletroquímica), realizou-se a montagem da célula com o eletrodo de trabalho e utilizou-se como solução eletrolítica uma solução de KOH 1,0 mol L^{-1} , bombeada para a célula com vazão de 6,0 mL min^{-1} . Na Figura 18 (a-b), está ilustrada a vista lateral e frontal, respectivamente, da célula de fluxo, com as entradas e saídas de gases e de solução eletrolítica no eletrodo de trabalho (cátodo) numeradas: [1] saída de gases produzidos na reação eletroquímica, [2] saída de solução eletrolítica, [3] entrada de solução eletrolítica e [4] entrada de CO_2 . Na Figura 18 (b), temos: [5] entrada de solução eletrolítica no ânodo, [6] saída de solução eletrolítica do ânodo e [7] garra jacaré para permitir passagem de corrente elétrica.

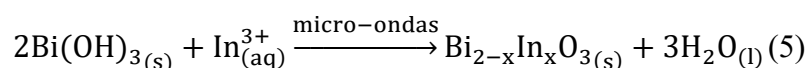
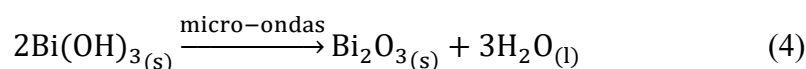
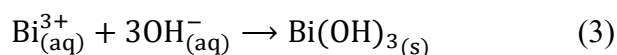
Figura 18 – Vista lateral (a) e frontal (b) da célula de fluxo utilizada para a redução eletroquímica de CO₂.



Fonte: O autor (2026).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a síntese dos materiais de Bi₂O₃ e In³⁺-Bi₂O₃, a adição de HNO₃ é importante para estabilização dos íons Bi³⁺ e para evitar hidrólise quando o sal de Bi(NO₃)₃ é adicionado na água (Hori *et al.*, 2018). É observada a formação de um precipitado branco referente ao hidróxido de bismuto, por meio dos íons Bi³⁺, a partir da dissolução do sal Bi(NO₃)₃, e dos íons OH⁻, provenientes da adição da solução de NaOH, de acordo com a Equação 3. Por fim, o aquecimento por micro-ondas decompõe termicamente o Bi(OH)₃ em Bi₂O₃, como mostrado na Equação 4. Para a formação dos materiais dopados com In³⁺, os cátions metálicos, provenientes da dissolução do sal de In(NO₃)₃, podem ocupar os sítios do Bi³⁺ na rede do Bi₂O₃, levando à formação das espécies Bi_{2-x}In_xO₃, como demonstrado na Equação 5.

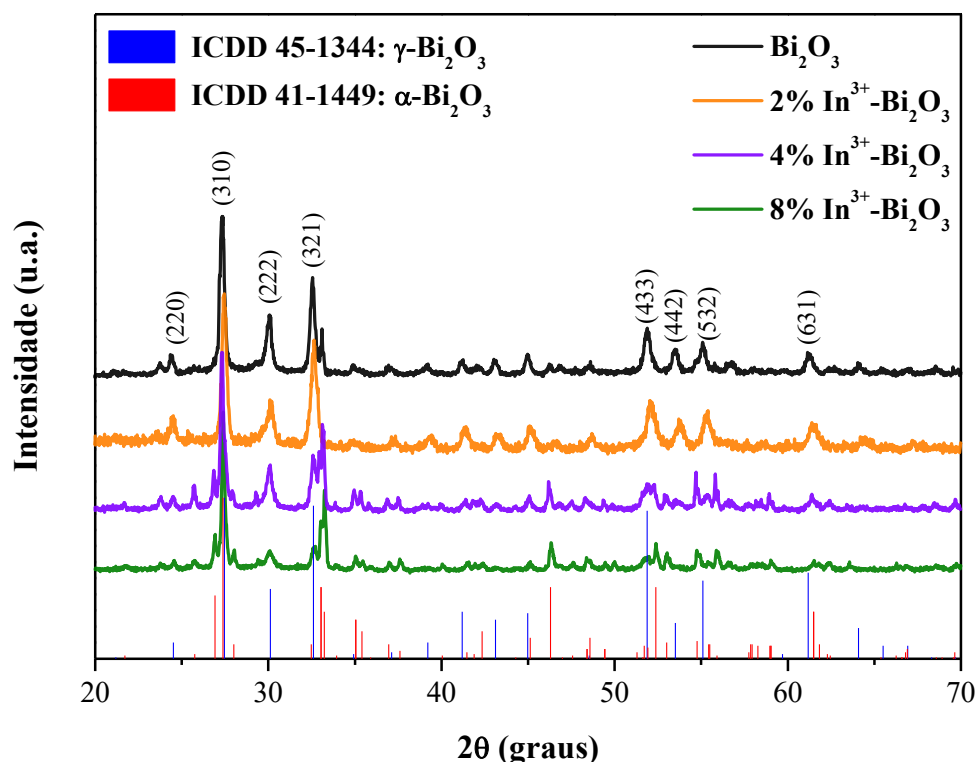


4.1 Estudo estrutural e morfológico dos nanomateriais

4.1.1. Difração de raios X e refinamento Rietveld

Para estudo da estrutura cristalina dos materiais sintetizados a partir da rota I, foram obtidos os difratogramas de raios X, apresentados na Figura 19, da amostra de Bi_2O_3 e dos materiais dopados, sintetizados em condições hidrotérmicas de micro-ondas no tempo de reação de 2 minutos.

Figura 19 – Difratogramas de raios X das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.

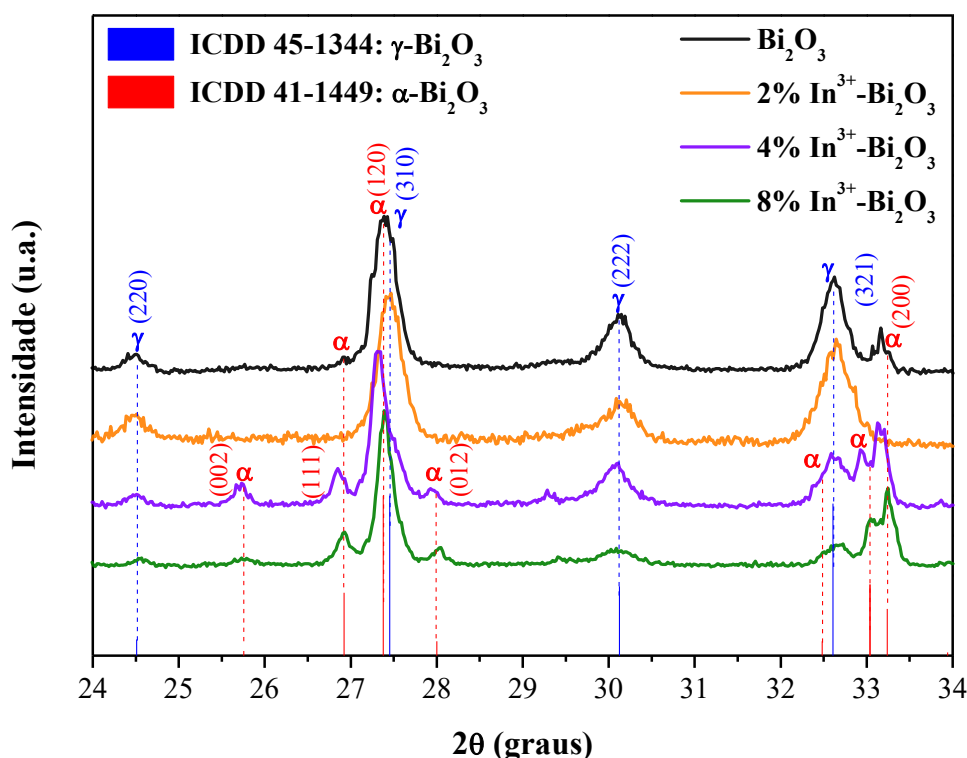


Os difratogramas confirmam a obtenção de duas fases cristalinas do Bi_2O_3 , com picos intensos e bem definidos. Para a amostra não dopada e para a amostra 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, observa-se a presença de picos intensos em $2\theta = 24,5, 27,4, 30,1, 32,6, 51,9, 53,4, 55,1$ e $61,2^\circ$ atribuídos, respectivamente, aos planos cristalográficos (220), (310), (222), (321), (433), (442), (532) e (631), correspondentes à estrutura cúbica γ - Bi_2O_3 e indexados à ficha cristalográfica ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) de número 45-1344 (Weber *et al.*, 2018; Nagarajan, Shrivastava, Pandey, 2021). Para as amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, observa-se uma diminuição na intensidade dos picos

relacionados à fase γ - Bi_2O_3 e a presença de picos em $2\theta = 26,9, 27,4, 28,0, 33,2, 35,1, 35,4, 46,3, 48,6, 52,4$ e $54,8^\circ$, atribuídos aos planos cristalográficos correspondentes à estrutura monoclinica α - Bi_2O_3 e indexados à ficha cristalográfica ICDD n° 44-1449, indicando a ocorrência de uma transição da fase γ - Bi_2O_3 para a fase α - Bi_2O_3 no tempo de síntese de 2 minutos (Karthikeyan; Udayabhaskar; Kishore, 2014).

Na Figura 20 é apresentada uma ampliação dos difratogramas na região dos picos de maior intensidade, para melhor visualização e análise dos picos das duas fases, uma vez que grande parte dos planos cristalográficos de ambas as fases γ - Bi_2O_3 e α - Bi_2O_3 ocorrem em valores próximos de 2θ . Nota-se a formação de uma mistura das fases γ - Bi_2O_3 e α - Bi_2O_3 , na qual é possível constatar a presença dos picos bem definidos relacionados aos planos (002), (111), (012) e (200) correspondentes à fase α - Bi_2O_3 e a diminuição da intensidade do pico (222) em $2\theta = 30,1^\circ$ da fase γ - Bi_2O_3 com o aumento das concentrações de In^{3+} , indicando um favorecimento da fase α - Bi_2O_3 . Adicionalmente, pode-se observar que para as amostras de Bi_2O_3 e 2% In^{3+} - Bi_2O_3 , a adição de íons In^{3+} provoca um leve deslocamento do pico mais intenso (310) da fase γ - Bi_2O_3 para maiores valores de 2θ e, analogamente, para as amostras de 4% In^{3+} - Bi_2O_3 e 8% In^{3+} - Bi_2O_3 o mesmo efeito de deslocamento é observado no pico (120) da fase α - Bi_2O_3 com o aumento de 4 para 8% em mol de In^{3+} , como reportado no estudo de Yang, *et al.*, (2025), indicando que as espécies de In^{3+} foram incorporadas na rede do óxido.

Figura 20 – Ampliação dos difratogramas de raios X das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I.



Os refinamentos dos difratogramas de raios X das amostras de Bi_2O_3 e 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidos via rota I são apresentados na Figura 21 e das amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ são apresentados na Figura 22. Os refinamentos foram realizados com os padrões de difração da estrutura monoclinica do Bi_2O_3 (ICDD 41-1449), pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$ ($a = 5,8499 \text{ \AA}$, $b = 8,1698 \text{ \AA}$ e $c = 7,5123 \text{ \AA}$) e da estrutura cúbica (ICDD 45-1344), pertencente ao grupo espacial $I2_3$ ($a = b = c = 10,1115 \text{ \AA}$). As estruturas cúbica e monoclinica das amostras de Bi_2O_3 foram geradas utilizando o programa Crystal Maker (Versão 2.2.4.445) para Windows a partir dos dados de refinamento de Rietveld e estão representadas dentro das Figuras 21 e 22, nas quais as esferas roxas representam os átomos de bismuto (Bi) e as esferas vermelhas representam os átomos de oxigênio (O).

Na Tabela 4 são apresentadas as frações das fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ formadas para cada amostra, os valores de χ^2 e dos coeficientes de confiabilidade (R_p , R_{wp} , R_{Bragg}) após o ciclo final de refinamento dos difratogramas. De acordo com McCusker *et al.*, (1999), os refinamentos de amostras multifásicas ou com alargamento dos picos devido às deformações estruturais, podem apresentar valores mais elevados dos coeficientes de

confiabilidade. Os refinamentos indicam que a presença do íon dopante In^{3+} atuou na estabilização de fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, apresentando frações de 93,1% de fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 6,9% de fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para a amostra não dopada, enquanto para a amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ os valores obtidos demonstram uma conversão das fases, sendo 10,7% de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 89,3% de fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Figura 21 – Refinamentos Rietveld dos difratogramas de DRX e estruturas cristalinas obtidas pelos refinamentos para as amostras Bi_2O_3 e 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I.

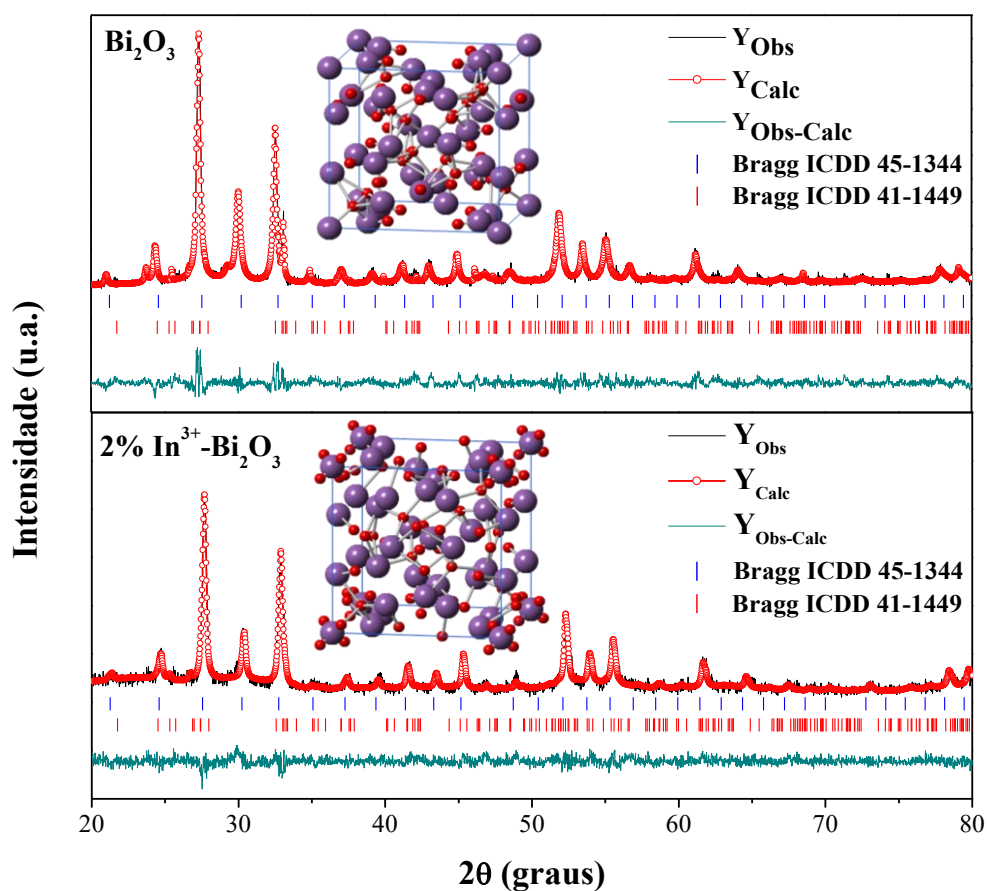


Figura 22 – Refinamentos Rietveld dos difratogramas de DRX e estruturas cristalinas obtidas pelos refinamentos para as amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I.

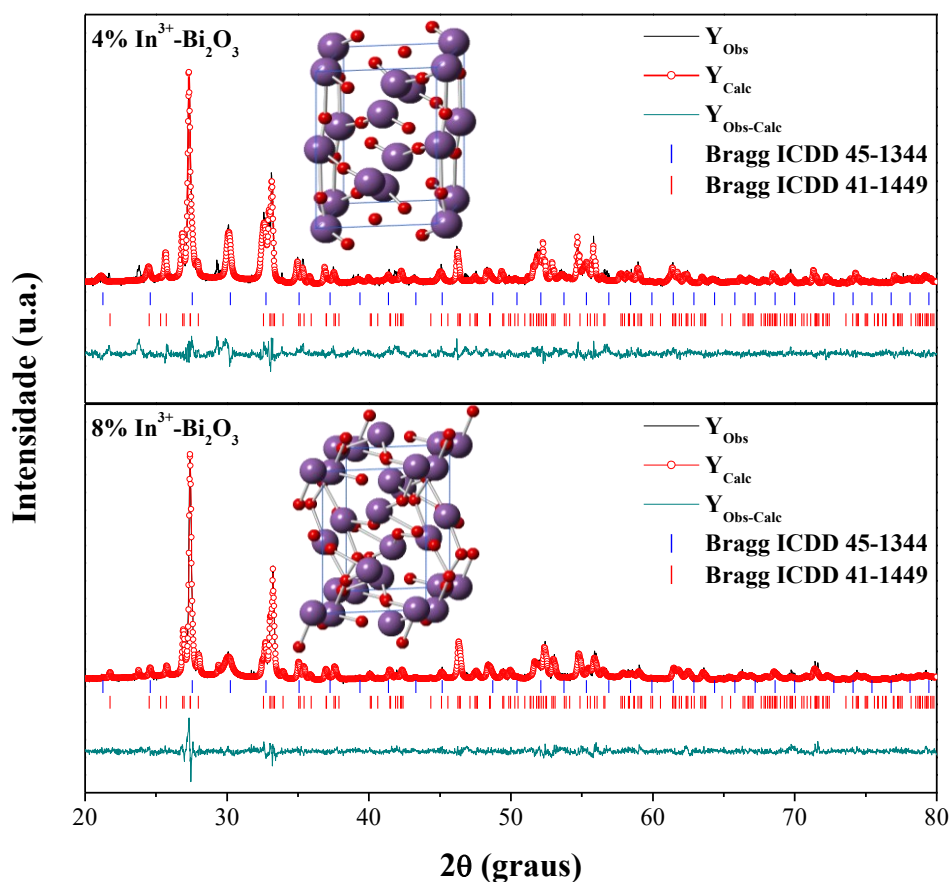


Tabela 4 – Valores dos coeficientes de confiabilidade dos refinamentos obtidos para as amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I e fração das fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ em cada amostra.

Amostra	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2	Fração	
					$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (%)	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (%)
Bi_2O_3	15,05	11,69	3,45	1,89	93,1	6,9
2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	15,34	11,46	5,45	1,24	79,5	20,5
4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	14,82	11,53	7,29	1,78	54,1	45,9
8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	15,30	12,54	6,54	1,77	10,7	89,3

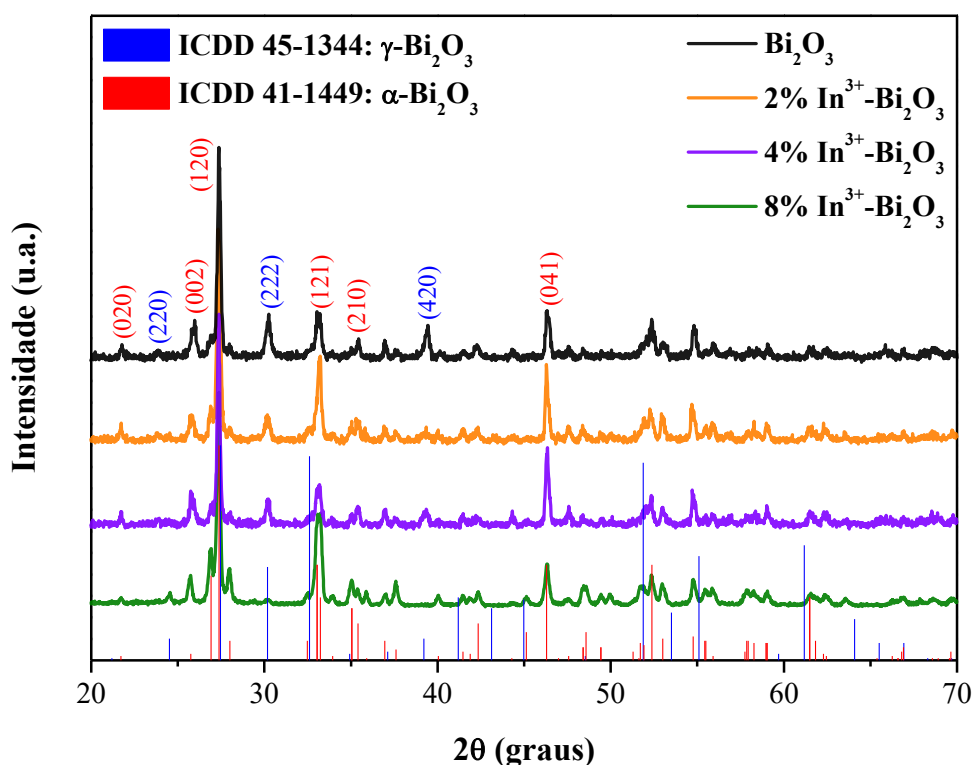
A partir da análise dos resultados do refinamento obteve-se os valores dos parâmetros de rede para as amostras sintetizadas pela rota I, os quais são apresentados na Tabela 5. Pode-se observar, pelos parâmetros obtidos para a fase para a fase γ - Bi_2O_3 , que a presença do íon dopante In^{3+} causou distorções na rede do Bi_2O_3 , indicadas pela diminuição dos parâmetros de rede da amostra pura para as amostras dopadas, uma vez que o raio iônico da espécie In^{3+} (0,81 Å) é ligeiramente menor que o raio iônico das espécies Bi^{3+} (0,96 Å), dessa forma, a substituição de espécies Bi^{3+} por espécies In^{3+} pode levar à contração da célula unitária (Ahrens, 1953).

Tabela 5 – Parâmetros de rede obtidos pelo método de refinamento Rietveld das amostras de Bi_2O_3 e In^{3+} - Bi_2O_3 via rota I.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)				Volume da célula unitária (Å ³)	
	γ - Bi_2O_3	α - Bi_2O_3			γ - Bi_2O_3	α - Bi_2O_3
	a=b=c	a	b	C	γ - Bi_2O_3	α - Bi_2O_3
Bi_2O_3	10,24	5,85	8,16	7,49	1073,9	329,9
2% In^{3+} - Bi_2O_3	10,21	5,85	8,06	7,63	1064,1	331,8
4% In^{3+} - Bi_2O_3	10,25	5,85	8,17	7,52	1076,8	330,9
8% In^{3+} - Bi_2O_3	10,23	5,86	8,18	7,52	1072,4	331,8

Na Figura 23 são apresentados os resultados de DRX para os materiais obtidos pela rota II. Pelos difratogramas, nota-se a formação das fases cúbica e monoclinica do Bi_2O_3 pela presença de picos intensos e bem definidos correspondentes aos planos cristalográficos indexados à ficha ICDD 41-1449 da fase α - Bi_2O_3 e dos picos correspondentes aos planos indexados à ficha ICDD 45-1344 da fase γ - Bi_2O_3 .

Figura 23 – Difratoogramas de raios X das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota II.



Como constatado para as amostras via rota I, nota-se a diminuição da intensidade dos picos relacionados aos planos (110), (222) e (420) da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ com o aumento da concentração de íons In^{3+} , indicando o favorecimento da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, sendo que estes picos não são observados no difratogramas da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Para estimar a fração de cada fase na amostra não dopada e na amostra com maior concentração de dopante, foram realizados os refinamentos dos difratogramas de ambos os materiais, apresentados na Figura 24. A figura apresenta as estruturas cristalinas obtidas a partir dos dados de refinamento Rietveld com o auxílio do software Crystal Maker.

As frações das fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para as amostras de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota II, os valores de χ^2 e dos coeficientes de confiabilidade, que indicam uma boa qualidade de refinamento, são apresentados na Tabela 6. Conforme observado para as amostras obtidas via rota I, os resultados indicam que a presença dos íons In^{3+} contribuem para a formação e estabilização de fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, apresentando frações de 6,9% de fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 93,1% de fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para a amostra não dopada, enquanto para a amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ os valores foram de 0,3% de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 99,7% de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Adicionalmente, a fração de fase α - Bi_2O_3 estimada para a amostra de Bi_2O_3 obtida em 8 minutos de síntese (93,1%) é significativamente maior que a fração estimada para a amostra obtida em 2 minutos (6,9%), indicando que além do íon dopante In^{3+} , o tempo de tratamento hidrotérmico favorece a cristalização da fase α - Bi_2O_3 frente à fase γ - Bi_2O_3 (Bandyopadhyay *et al.*, 2018; Gandhi *et al.*, 2020). De acordo com Liu *et al.*, (2016), a estrutura cristalina do Bi_2O_3 é altamente sensível ao tempo de reação. Os autores reportam que curtos tempos de reação levaram à obtenção da mistura das fases α - Bi_2O_3 e γ - Bi_2O_3 e ao aumento do tempo de síntese favoreceu a transição da fase γ - Bi_2O_3 para a fase α - Bi_2O_3 .

Figura 24 – Refinamentos Rietveld dos difratogramas de DRX e estruturas cristalinas obtidas pelos refinamentos para as amostras para as amostras Bi_2O_3 e 8% In^{3+} - Bi_2O_3 via rota II.

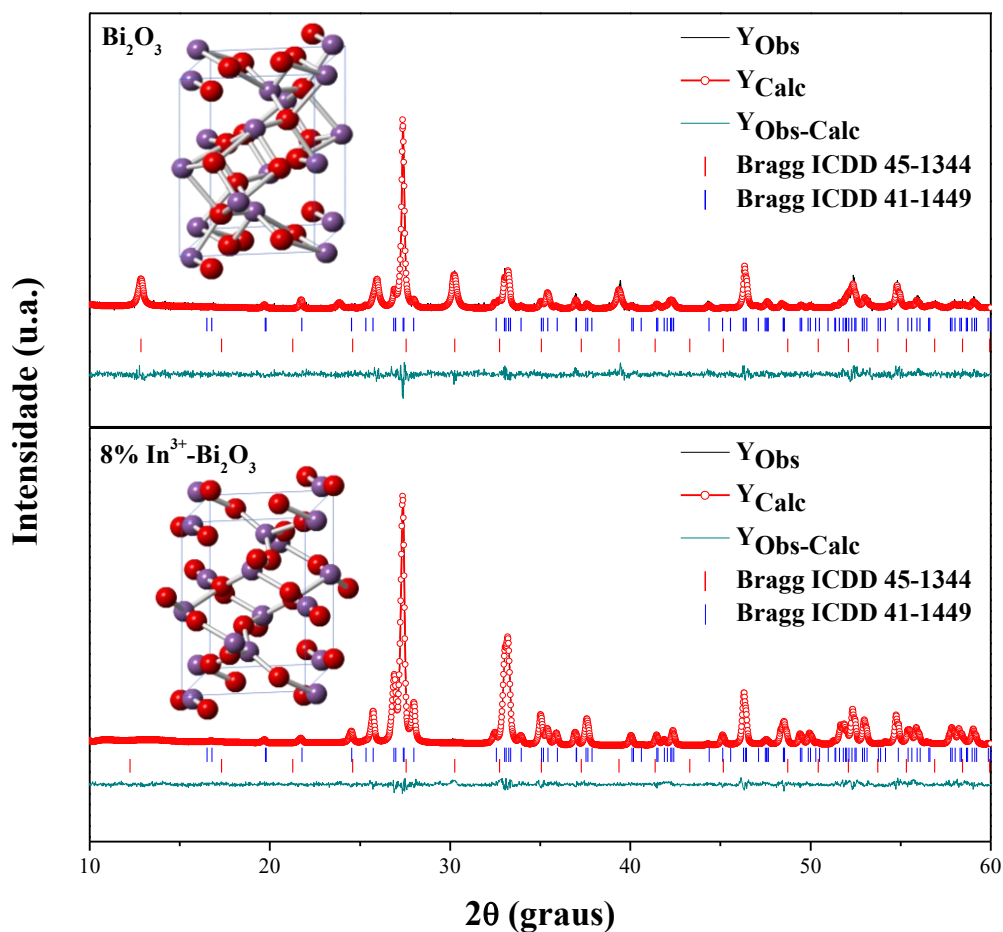


Tabela 6 – Valores dos coeficientes de confiabilidade dos refinamentos obtidos para as amostras de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota II e fração das fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ em cada amostra.

Amostra	R_{wp} (%)	R_p (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2	Fração $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (%)	Fração $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (%)
Bi_2O_3	14,63	10,68	7,61	1,15	6,9	93,1
8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	11,14	8,44	5,61	1,25	0,3	99,7

4.1.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I estão apresentados na Figura 25. Os materiais de Bi_2O_3 e 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ exibiram bandas características dos modos de vibração da estrutura cúbica do Bi_2O_3 de acordo com reportado na literatura (Gandhi; Cheng; Wu, 2020a; Nagarajan; Shrivastava; Pandey, 2021; Weber *et al.*, 2018). Os espectros das amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ apresentaram bandas características dos modos de vibração da estrutura monoclinica do Bi_2O_3 (Depablos-Rivera; Martínez; Rodil, 2021; Ho *et al.*, 2013; Karthikeyan; Udayabhaskar; Kishore, 2014).

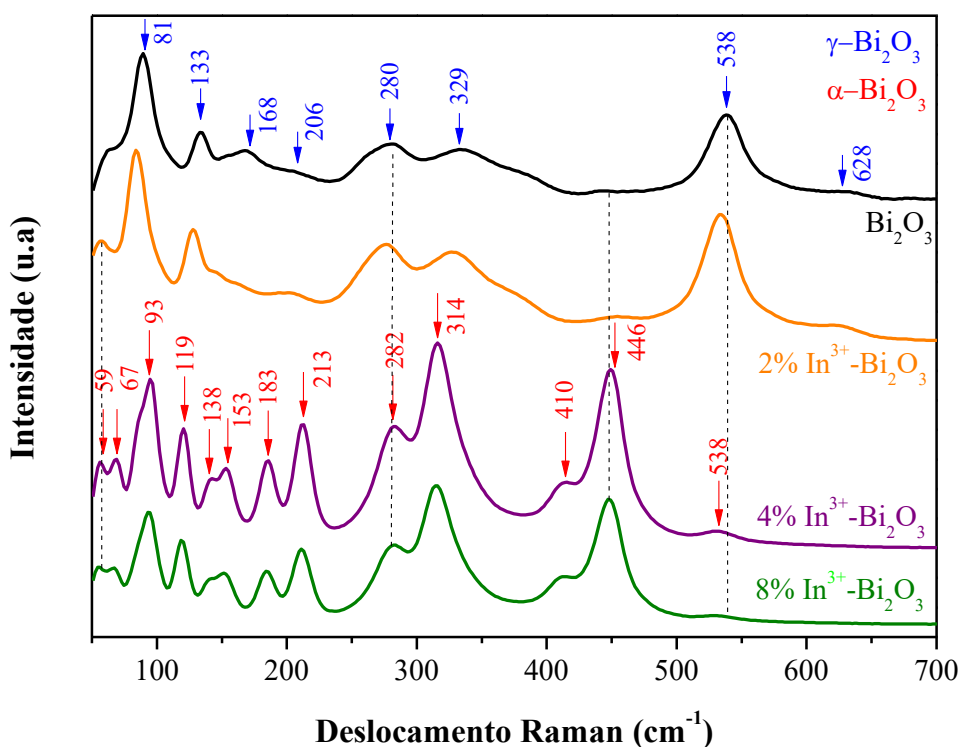
Para as amostras Bi_2O_3 e 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, as bandas observadas em valores inferiores a 650 cm^{-1} são atribuídas a ligações Bi–O na estrutura interna da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e são indicativos de modos de estiramentos, deformações e balanços. As bandas observadas em 133, 277, 329, 538 e 628 cm^{-1} são atribuídas a modos de vibrações de bismuto e oxigênio em diferentes sítios, estiramentos simétricos e deformações angulares das ligações Bi–O (Gandhi; Cheng; Wu, 2020b). Para a amostra 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, nota-se um ligeiro deslocamento para menores valores de número de onda da banda 538 cm^{-1} possivelmente atribuído a perturbações na rede causadas pela presença do íon dopante.

Para as amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, foram observadas bandas em 93, 119, 138, 153, 183, 213, 282, 314, 410 e 446 cm^{-1} . A banda em 93 cm^{-1} é atribuída a modos vibracionais A_{1g} dos átomos de Bi e as bandas observadas em 119, 138, 153, 213,

282, 314, 410 e 446 cm^{-1} estão respectivamente relacionadas aos modos de vibração A_g , B_g , B_g , B_u , B_g , A_g , A_g e B_g da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Karthikeyan; Udayabhaskar; Kishore, 2014).

A banda na região de 538 cm^{-1} referente à fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é observada com maior intensidade nas amostras Bi_2O_3 e 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e em menor intensidade nas amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Similarmente, a banda em 446 cm^{-1} da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é observada com maior intensidade nas amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, indicando a presença de ambas fases em todas as amostras estudadas. Os resultados dos espectros Raman indicam a síntese bem-sucedida dos materiais e estão em concordância com os resultados obtidos pela difração de raios X.

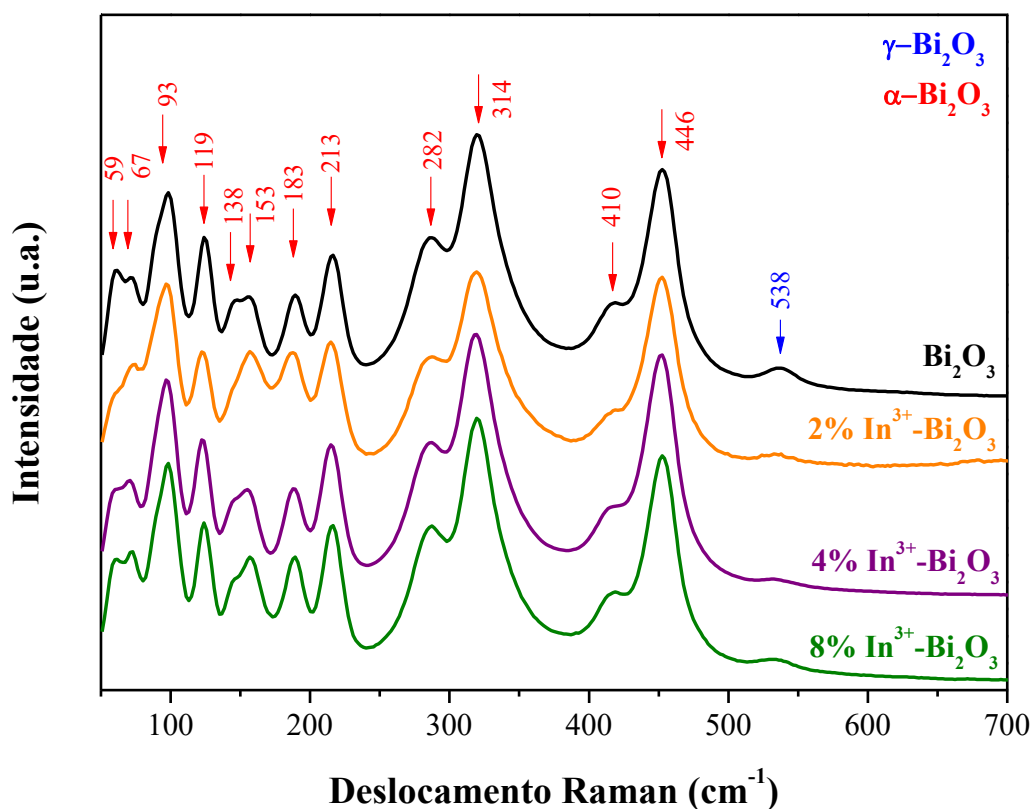
Figura 25 – Espectros Raman das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.



Os espectros Raman das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota II estão apresentados na Figura 26. Nota-se a presença das bandas correspondentes aos modos vibracionais característicos da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e apenas a presença da banda em 538 cm^{-1} relacionada aos modos da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, indicando a presença de ambas as fases para todas as amostras. Conforme a concentração de íons In^{3+} aumenta, a intensidade da banda em 538 cm^{-1} diminui, indicando a transição da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. De acordo com as análises dos difratogramas de DRX e pelos resultados dos refinamentos, a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ foi favorecida

para as amostras obtidas pela rota II, sob a influência do aumento das concentrações de íons dopantes e do maior tempo de síntese. Desta forma, resultados dos espectros Raman das amostras obtidas via rota II estão em consonância com os resultados obtidos pela difração de raios X e pelos refinamentos.

Figura 26 – Espectros Raman das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota II.



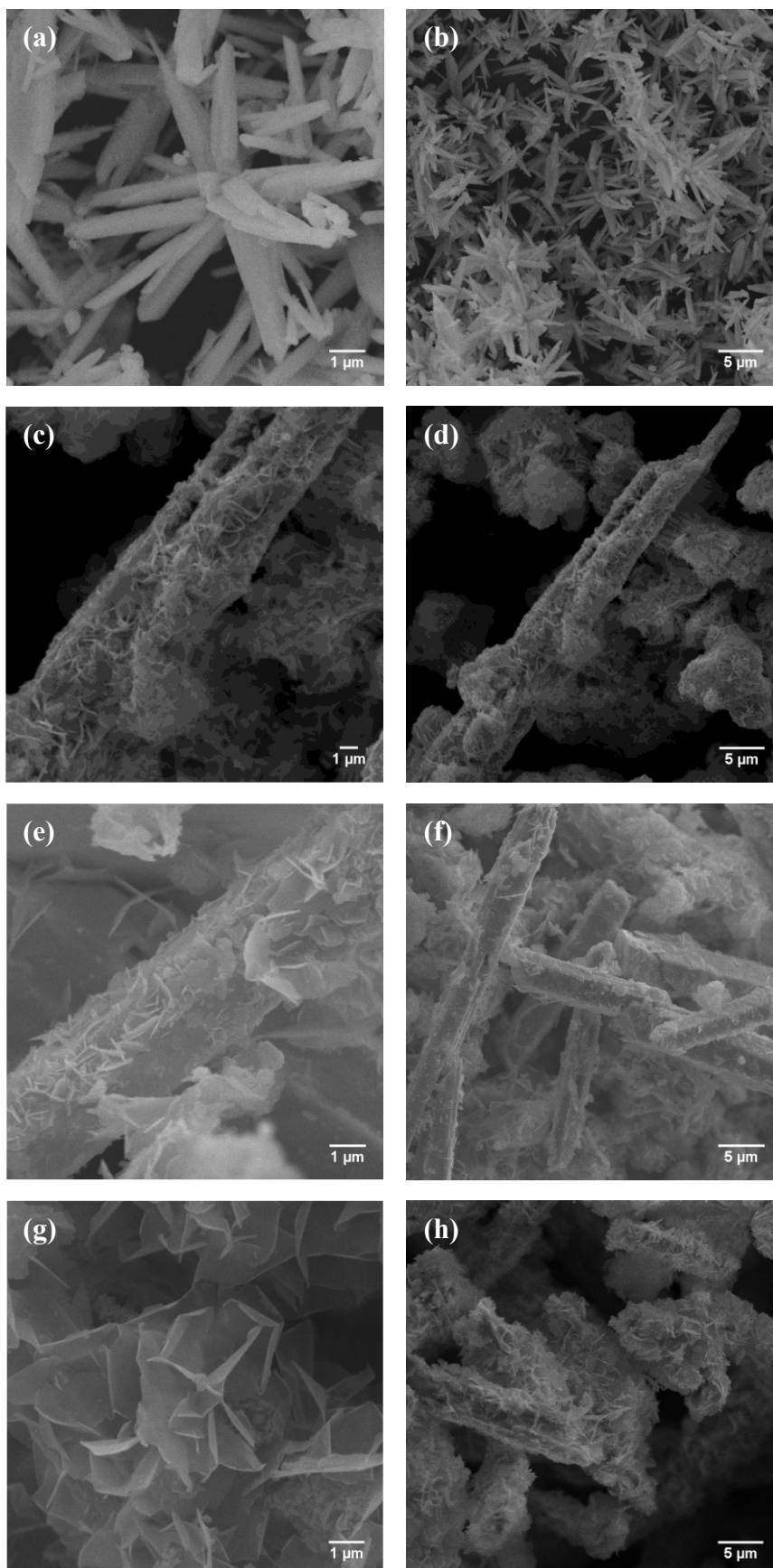
4.1.3. Microscopia eletrônica de varredura e análise de área superficial específica.

A morfologia e mapeamento elementar da composição das amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX). As imagens de MEV referentes às amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas pela rota I são apresentadas na Figura 27. As imagens de MEV mostraram diferentes morfologias para os materiais de Bi_2O_3 , as quais são reportadas na literatura, do tipo bastões (Mohamed *et al.*, 2024) e morfologia do tipo folhas bidimensionais ou pétalas (Janardhana *et al.*, 2025; Yang, Ziyuan *et al.*, 2025c).

O material de Bi_2O_3 puro apresentou uma morfologia na forma de bastões com superfícies lisas, diâmetro médio de 132 nm e comprimento médio de 8 μm , como observado na Figura 27 (a-b). Hao *et al.*, (2014) e Sonkusare *et al.*, (2018) atribuem, em seu estudo, a formação destas estruturas uniformes à nucleação homogênea proporcionada pelo aquecimento rápido das micro-ondas. Enquanto o aquecimento convencional pode gerar zonas de calor variadas, o método de micro-ondas permite um controle mais preciso que resulta no crescimento uniforme das estruturas de bastões de Bi_2O_3 .

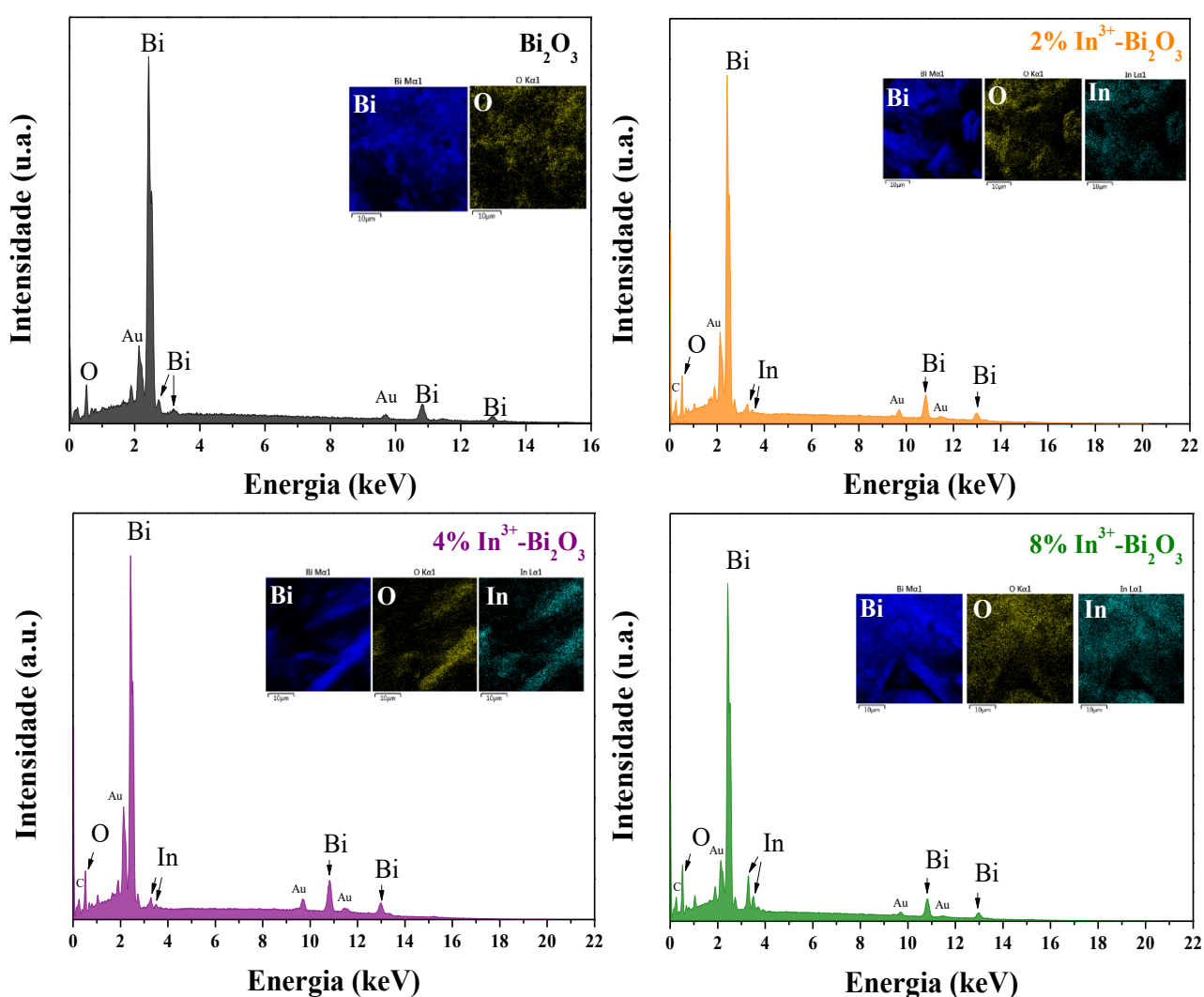
A amostra de 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ apresentou uma morfologia no formato de folhas ou pétalas, com diâmetro médio de 135 nm que crescem na superfície de estruturas de bastões e aglomerados de formatos irregulares (Figura 27 (c-d)). As amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ apresentaram morfologias semelhantes, na forma de flores compostas por folhas 2D aglomeradas na superfície de bastões com diâmetro médio de 235 nm na amostra 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 244 nm na amostra de 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, como apresentado na Figura 27 (e-f) e (g-h), respectivamente. Yang *et al.*, (2025) reportaram uma morfologia do tipo nano-flores na superfície de bastões de Bi_2O_3 após incorporação de íons In^{3+} na rede do óxido, variando as concentrações da espécie dopante. Pelas figuras, nota-se uma maior densidade de aglomerados na superfície dos bastões da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ quando comparada com a superfície dos bastões da amostra 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ou dos aglomerados da amostra 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. De acordo com os autores, estes aglomerados na forma de folhas ou pétalas podem criar amplos espaços para armazenamento das moléculas de CO_2 , durante as reações de redução eletroquímica de CO_2 .

Figura 27 – Imagens de MEV obtidas para as amostras de (a-b) Bi_2O_3 (c-d) 2% In^{3+} - Bi_2O_3 (e-f) 4% In^{3+} - Bi_2O_3 (g-h) 8% In^{3+} - Bi_2O_3 via rota I.



Para mapeamento elementar da composição das amostras da rota I, a fim de se avaliar a abundância relativa e distribuição do íon dopante, na Figura 28 são apresentados os espectros de raios X por dispersão em energia. Os espectros apresentaram sinais correspondente ao bismuto (Bi), oxigênio (O) e índio (In) da composição dos materiais sintetizados e picos de carbono (C) e ouro (Au) utilizados na metodologia do preparo das amostras para obtenção das medidas.

Figura 28 – Espectros de raios X por dispersão em energia e mapeamento elementar das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.



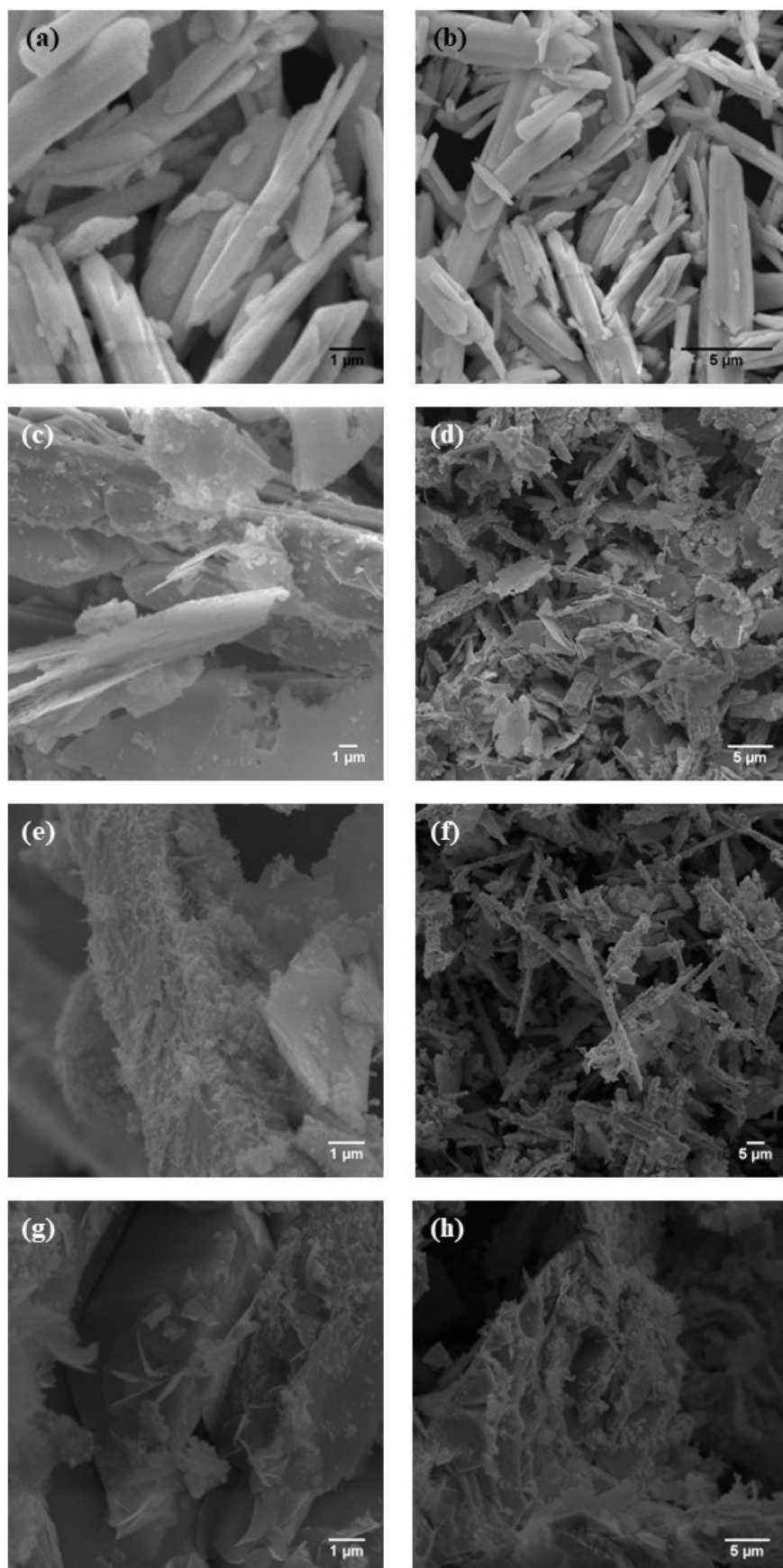
As imagens de MEV referentes às amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas pela rota II são apresentadas na Figura 29. Pelas micrografias, nota-se que a variação do tempo de síntese de 2 para 8 minutos influenciou significativamente a morfologia das partículas.

Assim como observado para o material obtido pela rota I, a Figura 28 (a-b) mostra a formação de bastões de superfícies lisas para a amostra de Bi_2O_3 via rota II. Contudo, um aumento no diâmetro médio dos bastões (730 nm) foi constatado. Uma vez que a síntese assistida por micro-ondas, caracterizada por aquecimento controlado e rápido, favorece a cinética reacional e acelera os processos de nucleação e crescimento cristalino, um aumento no tamanho das nanopartículas pode ser observado quando a duração da irradiação por micro-ondas é prolongada (Molahalli *et al.*, 2026).

Com a incorporação do dopante nas amostras da rota II, observa-se a formação de aglomerados irregulares predominantemente na forma de placas bidimensionais ou folhas para a amostra de 2% In^{3+} - Bi_2O_3 (Figura 29 (c-d)). Pela Figura 29 (e-f), observa-se a formação de estruturas aglomeradas que crescem na superfície das estruturas centrais da amostra 4% In^{3+} - Bi_2O_3 . Pelas imagens da amostra 8% In^{3+} - Bi_2O_3 (Figura 29 (g-h)), observa-se a presença das folhas constatadas para a amostra obtida via rota I. Este efeito foi observado por Zhang *et al.*, (2022), que reportou uma mudança da morfologia de bastões para nanofolhas ao estudar o efeito da dopagem com vanádio na rede do Bi_2O_3 .

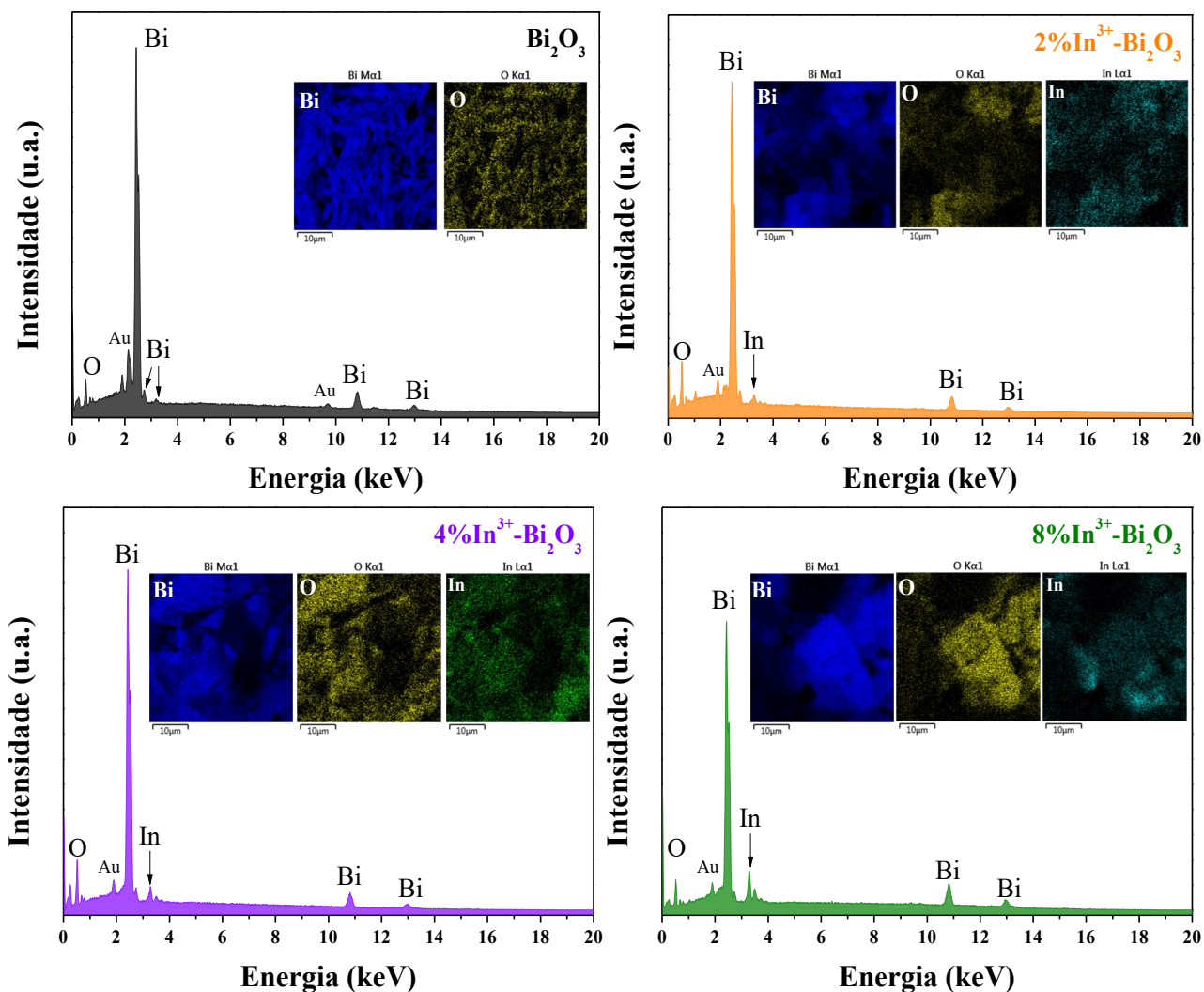
De maneira geral, a comparação entre as morfologias das amostras obtidas via rota I e II demonstra que a concentração de In^{3+} é o principal fator responsável pela mudança da morfologia de bastões para estruturas cobertas por nanofolhas. Contudo, o aumento do tempo de síntese favorece este efeito e influencia no tamanho das partículas obtidas. Como discutido nos resultados de DRX e refinamentos Rietveld das amostras da rota II, além do aumento na concentração do íon dopante In^{3+} , o tempo de síntese influencia significativamente na estrutura do Bi_2O_3 . Dessa forma, a rota II fornece energia e tempo para favorecer os processos de nucleação e crescimento das morfologias observadas, resultando em partículas mais agregadas e maior desenvolvimento das estruturas bidimensionais.

Figura 29 – Imagens de MEV obtidas para as amostras de (a-b) Bi_2O_3 (c-d) 2% In^{3+} - Bi_2O_3 (e-f) 4% In^{3+} - Bi_2O_3 (g-h) 8% In^{3+} - Bi_2O_3 via rota II.



A Figura 30 apresenta os espectros de raios X por dispersão em energia e mapeamento elemental da composição das amostras da rota II, a fim de se avaliar a abundância relativa e distribuição do íon dopante. Assim como constatado para as amostras da rota I, os espectros apresentaram sinais correspondente ao bismuto (Bi), oxigênio (O) e índio (In) da composição dos materiais sintetizados e picos de carbono (C) e ouro (Au) utilizados na metodologia do preparo das amostras para obtenção das medidas.

Figura 30 – Espectros de raios X por dispersão em energia e mapeamento elemental das amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota II.



Pelas caracterizações por DRX e espectroscopia Raman, constatou-se que o curto tempo de síntese de 2 minutos (rota I) levou à formação bem-sucedida dos materiais. Além disso, pelas análises dos resultados obtidos a partir das imagens de MEV, a

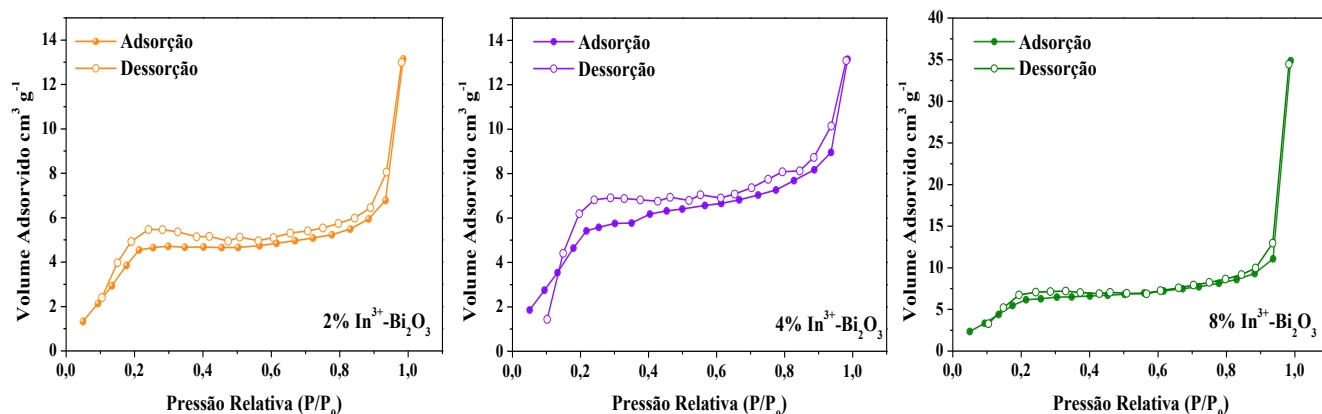
incorporação dos íon In^{3+} na matriz do Bi_2O_3 causou mudanças significativas na morfologia dos materiais. Dessa forma, análises de adsorção-dessorção de N_2 pelo método BET foram realizadas para caracterização da área superficial das amostras dopadas, com o objetivo de investigar o efeito da concentração do dopante sobre a área superficial específica dos materiais. Os dados das análises de área superficial dos materiais, obtidos pelo método BET, são apresentados na Tabela 7 e as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 são apresentadas na Figura 31. Nota-se a obtenção de valores similares de área superficial específica das amostras dopadas, mas um aumento no volume e tamanho de poro da amostra 2% In^{3+} - Bi_2O_3 para a amostra 8% In^{3+} - Bi_2O_3 . Esta variação no tamanho e volume do poro para a amostra com maior concentração de In^{3+} , pode estar associada às distorções na rede do Bi_2O_3 , provocadas pelo efeito de dopagem, que levam à formação de defeitos e facilitam a formação de uma estrutura mais porosa (Jaison *et al.*, 2024).

De acordo com Li *et al.*, (2017), a introdução de In^{3+} cria uma deficiência catiônica nos sítios da rede do Bi_2O_3 , levando à formação de vacâncias de oxigênio para manter a neutralidade de carga. Dessa forma, espaços são gerados na rede cristalina do material, favorecendo a porosidade interna. Além disso, pelas isotermas de adsorção de N_2 , as amostras apresentaram curvas do tipo IV, indicando mesoporosidade, em consonância com os valores de tamanho de poro obtidos.

Tabela 7 – Dados de adsorção de nitrogênio para as amostras de In^{3+} - Bi_2O_3 obtidas via rota I.

Amostra	Área superficial específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Raio de poro (nm)
2% In^{3+} - Bi_2O_3	20,58	0,020	1,98
4% In^{3+} - Bi_2O_3	23,32	0,020	1,75
8% In^{3+} - Bi_2O_3	24,30	0,054	4,45

Figura 31 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras de In^{3+} - Bi_2O_3 obtidas via rota I.



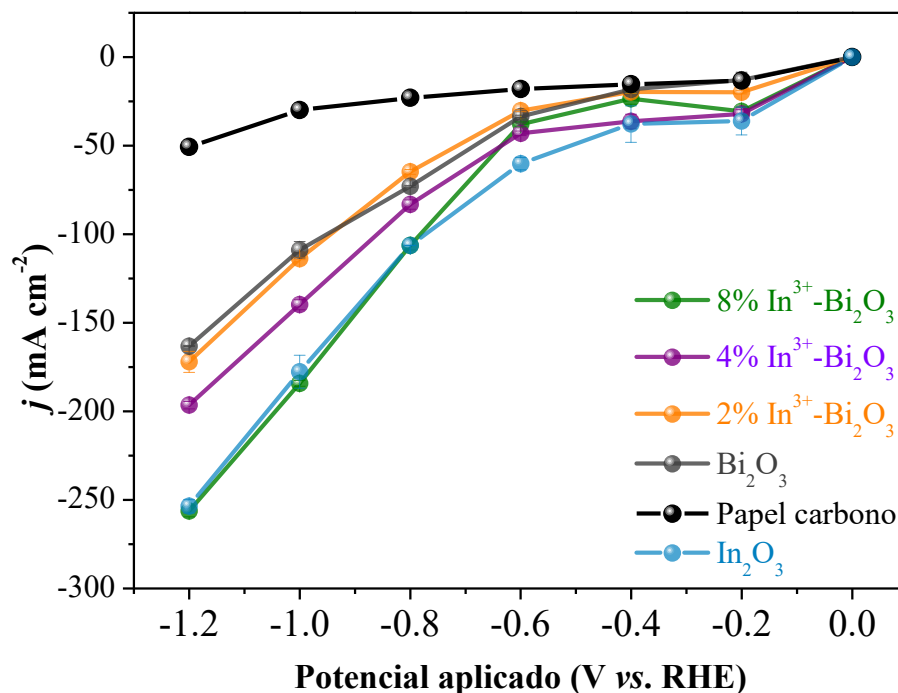
4.2 Aplicação como eletrocatalisador para redução de CO_2 em HCOOH

Uma investigação das propriedades eletroquímicas para aplicação nas reações de redução de CO_2 das amostras obtidas após 2 minutos de reação sob condições hidrotérmicas (rota I) foi realizada. Para avaliar a atividade catalítica dos eletrodos, na formação de HCOOH , foram obtidas as curvas de polarização, que mostram as densidades de corrente para cada eletrodo de Bi_2O_3 em função do potencial aplicado. Os dados de densidade de corrente são fundamentais, pois indicam a taxa de conversão de CO_2 no produto desejado (HCOOH), dessa forma, maiores valores de densidade de corrente correspondem a uma maior taxa de formação de produtos. Foram realizados experimentos controle para verificar a influência do papel carbono na atividade catalítica e obteve-se uma amostra de In_2O_3 , a fim de se comparar o desempenho eletrocatalítico do índio na forma de óxido e na forma de íon dopante na rede do Bi_2O_3 .

As curvas apresentadas na Figura 32 indicam que todas as amostras preparadas pela rota I apresentaram densidades de corrente máximas superiores a -150 mA cm^{-2} . Nota-se que a amostra 8% In^{3+} - Bi_2O_3 apresentou densidade de corrente superior às demais amostras dopadas e à amostra pura, de aproximadamente -250 mA cm^{-2} , valores significativamente superiores aos reportados na literatura para os mesmos polimorfos do Bi_2O_3 e para o próprio material dopado com íons In^{3+} (Sui, Peng-Fei *et al.*, 2023b; Xie; Li; Geng, 2025b; Yang, Ziyuan *et al.*, 2025c). Pode-se verificar que o papel carbono puro, sem a presença dos materiais sintetizados, apresentou densidade de corrente máxima de aproximadamente -50 mA cm^{-2} , valor inferior em comparação aos eletrodos contendo os

catalisadores. A amostra de In_2O_3 apresentou densidade de corrente máxima similar à da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Figura 32 – Curvas de polarização para os materiais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I, papel carbono e In_2O_3 .



Após a avaliação da densidade de corrente, foram realizados os experimentos de eletrólise (cronoamperometria) no potencial de $-0,8\text{ V vs. RHE}$ durante 2 horas e os produtos da fase gasosa e líquida foram coletados a cada 30 minutos para avaliação da eficiência faradaica. Os resultados demonstraram que o HCOOH é o único produto formado na fase líquida e baixas concentrações de H_2 foram detectadas como o único produto formado na fase gasosa. A Figura 33 (a) apresenta a eficiência faradaica para as amostras Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para formação de HCOOH (FE_{HCOOH}) e H_2 (FE_{H_2}). A Figura 33 (b) apresenta a relação entre a densidade de corrente e a Eficiência Faradáica para a produção de HCOOH , denominada densidade parcial de corrente para o HCOOH (j_{HCOOH}). Este parâmetro foi calculado por meio da equação 6, e fornece a quantidade de corrente na interface do eletrocatalisador que foi efetivamente aplicada ao processo de formação de HCOOH . Pela própria equação, nota-se que j_{HCOOH} é diretamente proporcional à FE_{HCOOH} , logo, maiores valores de j_{HCOOH} indicam que maiores

quantidades da energia fornecida é aplicada diretamente para a conversão de CO₂ em HCOOH, resultando em melhor desempenho.

$$j_{\text{HCOOH}} = \text{FE}_{\text{HCOOH}} \cdot \frac{i}{A} \quad (6)$$

Sendo

j_{HCOOH} : densidade parcial de corrente para o HCOOH

FE_{HCOOH} : eficiência Faradáica para a produção de HCOOH

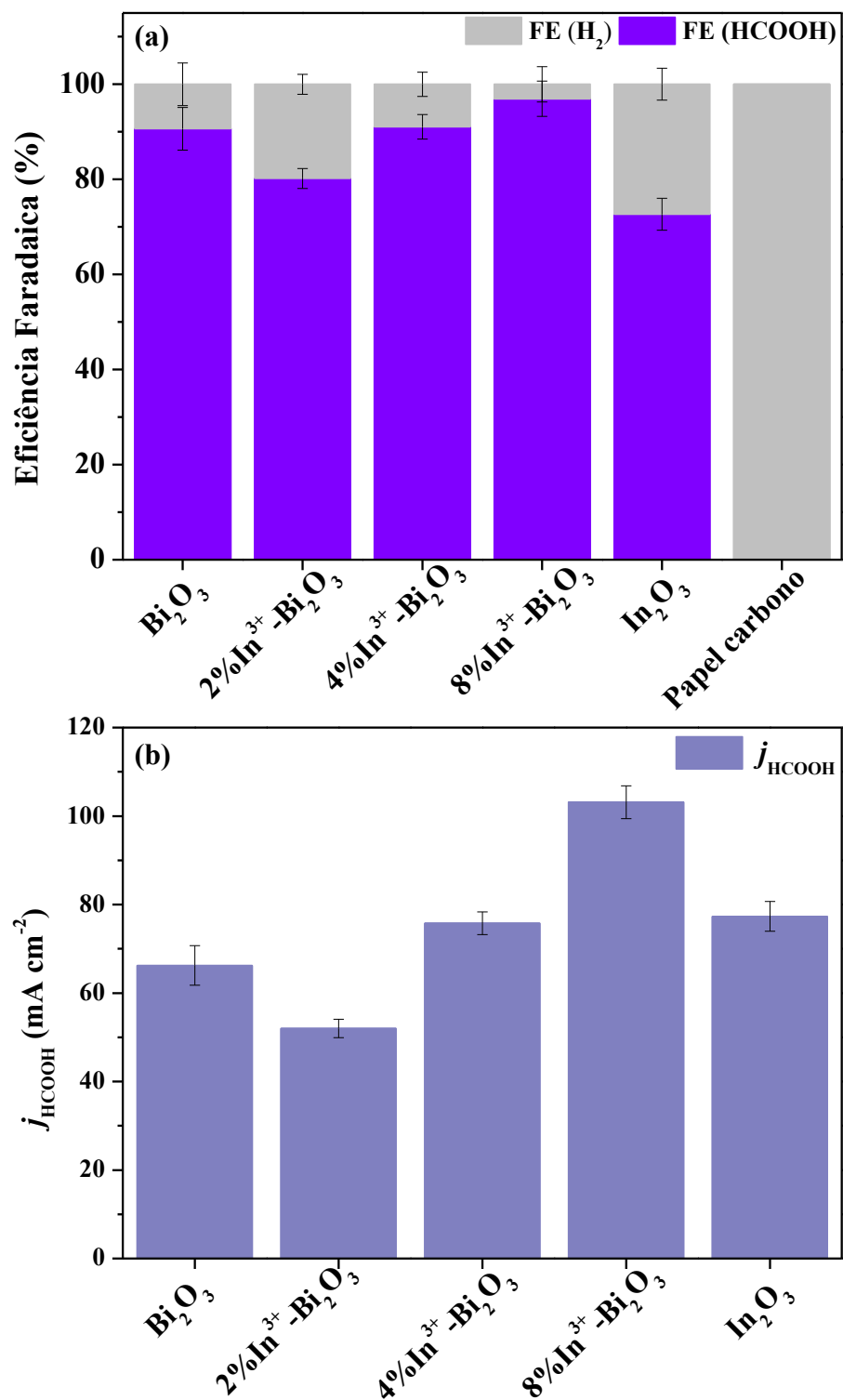
i : corrente elétrica detectada no sistema (mA)

A : área do eletrodo (cm²)

Nota-se que todos os eletrocatalisadores à base de bismuto, exceto a amostra de 2% In³⁺-Bi₂O₃, apresentaram valores de FE_{HCOOH} superiores a 90%, sendo a amostra 8% In³⁺-Bi₂O₃ a que obteve melhor desempenho e seletividade para formação de HCOOH, com valor de $\text{FE}_{\text{HCOOH}} = 96,9\%$. Adicionalmente, foram realizados experimentos de eletrólise controle, sem a adição das amostras sintetizadas (papel carbono), pelos quais verificou-se apenas a produção de H₂ como produto da reação, confirmando que os materiais sintetizados são os catalisadores da reação de redução de CO₂.

Apesar de a amostra In₂O₃ ter apresentado seletividade para formação de HCOOH a partir do gás CO₂ e ter apresentado valores de densidade de corrente similares aos da amostra 8% In³⁺-Bi₂O₃, o valor obtido de FE_{HCOOH} para o In₂O₃ foi de aproximadamente 72%. Dessa forma, conforme demonstrado na Figura 33 (b), o valor obtido de j_{HCOOH} para a amostra de In₂O₃ (77,6 mA cm⁻²) foi inferior ao da amostra 8% In³⁺-Bi₂O₃ (103,7 mA cm⁻²), indicando maior eficiência para formação de HCOOH e melhor desempenho eletrocatalítico da amostra de Bi₂O₃ dopada com 8% de índio frente às demais amostras dopadas com menor teor de In³⁺ e à amostra de In₂O₃. Esses resultados indicam que as modificações eletrônicas e estruturais, provocadas pelo efeito de dopagem na rede do Bi₂O₃, favorecem o desempenho eletrocatalítico frente óxido de índio puro. Além disso, a incorporação do íon dopante leva a interações sinérgicas entre o índio e o bismuto, que facilita a mobilidade de carga, favorecendo a cinética de transferência de elétrons para os reagentes (Zhao *et al.*, 2025).

Figura 33 – (a) Eficiência faradaica para os materiais de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I, utilizando eletrólito KOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e fluxo de CO_2 de 30 mL min^{-1} e (b) densidade de corrente parcial para formação de HCOOH .



Para avaliação da área de superfície eletroquimicamente ativa (ECSA, *Electrochemically Active Surface Area*) dos catalisadores obtidos, análises de capacitância da dupla camada elétrica foram empregadas nos eletrodos preparados. Esta análise se consiste na relação de proporcionalidade direta entre a corrente capacitiva obtida e a quantidade de sítios ativos acessíveis ao eletrólito na interface eletrodo-solução, parâmetros fundamentais para a adsorção do gás CO₂ (Li, Junjun *et al.*, 2021). Para esta análise, os eletrodos foram submetidos a voltametrias cíclicas (CV) em uma região de potencial não-faradaica, sendo utilizadas velocidades de varredura de 10 a 100 mV s⁻¹, apresentado na Figura 34. A diferença entre as densidades de corrente anódica e catódica foi plotada em função da velocidade de varredura, na qual a inclinação da reta obtida fornece a capacitância de dupla camada elétrica (C_{dl}), que é diretamente proporcional à área de superfície eletroquimicamente ativa disponível para a reação (Silva *et al.*, 2025a).

Conforme apresentado pelos perfis lineares da Figura 35 e pelos dados da Tabela 8, os materiais de Bi₂O₃ puro, In₂O₃ e 2% In³⁺-Bi₂O₃ apresentaram resultados similares de C_{dl} , atingindo valores de 258,97, 259,24 e 260,50 $\mu\text{F cm}^{-2}$, respectivamente. Estes valores demonstram a presença dos sítios eletroativos expostos na superfície dos materiais. O papel carbono utilizado como substrato no experimento controle apresentou uma contribuição capacitiva de apenas 1,13 $\mu\text{F cm}^{-2}$, confirmando que a resposta eletroquímica obtida ocorre pela deposição do material ativo sobre a superfície de carbono.

A incorporação de índio ao Bi₂O₃ promoveu modificações significativas na interface eletrocatalítica. A amostra 4% In³⁺-Bi₂O₃ apresentou redução da capacitância (137,24 $\mu\text{F cm}^{-2}$), indicando provável reorganização estrutural ou da densidade de sítios expostos (Chen *et al.*, 2025). Este resultado pode ser atribuído à conversão da fase γ -Bi₂O₃ para a fase α -Bi₂O₃, conforme observado pelos resultados das análises estruturais, nos quais a proporção de fase α -Bi₂O₃ passa a ser superior à de fase γ -Bi₂O₃ a partir da amostra 4% In³⁺-Bi₂O₃. Entretanto, o aumento da concentração de índio para 8% resultou em recuperação parcial da capacitância, alcançando 187,07 $\mu\text{F cm}^{-2}$, sugerindo que maiores concentrações de In³⁺ favorecem a reconstrução de heterointerfaces mais eletroativas. Resultados semelhantes têm sido reportados para heteroestruturas In₂O₃/Bi₂O₃, nas quais ocorrem a redistribuição eletrônica e formação adicional de vacâncias de oxigênio, fatores capazes de compensar reduções moderadas na ECSA física

ao promoverem melhor adsorção de CO_2 e maior mobilidade de carga na interface catalítica (Yang, Zhongxue *et al.*, 2024).

Figura 34 – Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura de 10 a 100 mV dos eletrodos contendo as amostras de Bi_2O_3 e $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I, In_2O_3 e papel carbono para determinação da ECSA.

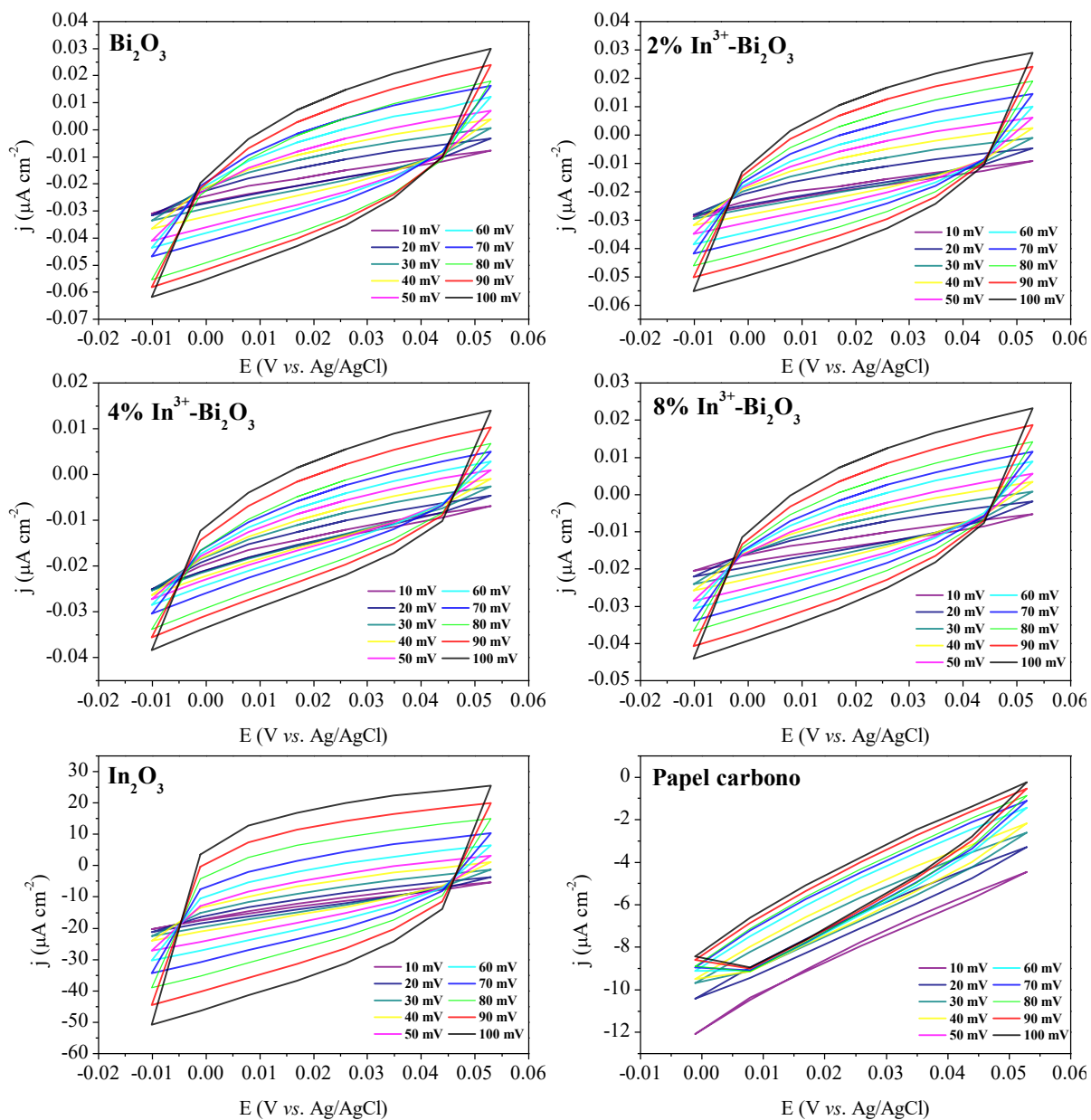


Figura 35 – Determinação da capacitância da dupla camada elétrica para estimativa da área de superfície eletroquimicamente ativa das amostras de Bi₂O₃, In³⁺-Bi₂O₃ via rota I e In₂O₃.

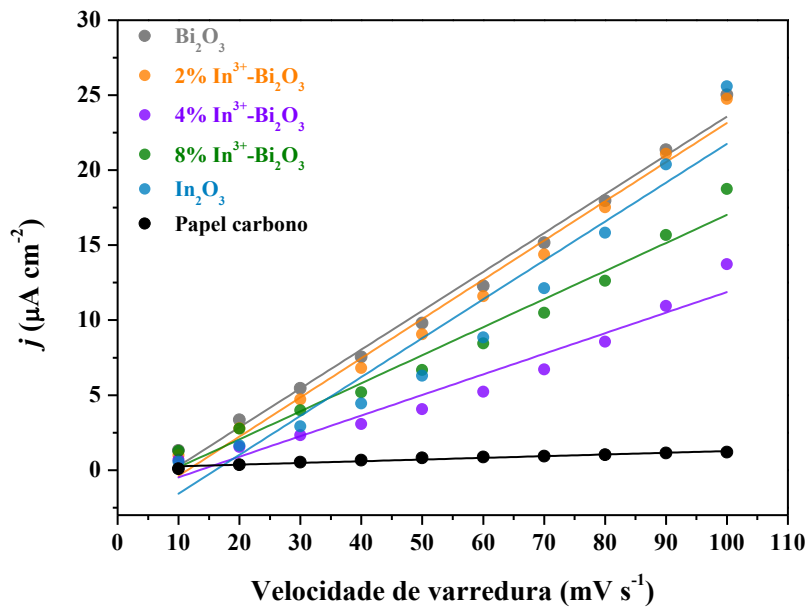


Tabela 8 – Capacitância da dupla camada elétrica das amostras de 2% In³⁺-Bi₂O₃, 4% In³⁺-Bi₂O₃, 8% In³⁺-Bi₂O₃, Bi₂O₃ e In₂O₃.

Amostra	C _{dl} (μF cm ⁻²)
2% In ³⁺ - Bi ₂ O ₃	260,50
4% In ³⁺ -Bi ₂ O ₃	137,24
8% In ³⁺ -Bi ₂ O ₃	187,07
Bi ₂ O ₃	258,97
In ₂ O ₃	259,24
Papel carbono	1,13

Feng *et al.* (2025) reportaram em seu estudo um efeito sinérgico entre os centros Bi–In, que apresentam forte modulação da estrutura eletrônica, favorecendo a estabilização termodinâmica do intermediário *OCHO e reduzindo a barreira energética para formação de HCOOH. Segundo os autores, a heterointerface entre Bi₂O₃ e In₂O₃ intensifica a transferência interfacial de elétrons e melhora a cinética de redução de CO₂, mesmo em materiais cuja área eletroativa não seja a mais elevada. Esse comportamento

corroborar os resultados obtidos neste trabalho, nos quais a incorporação de In^{3+} altera significativamente a resposta capacitiva e possivelmente a natureza dos sítios catalíticos ativos (Feng, Zhongbao *et al.*, 2025).

De acordo com os autores, superfícies ricas em vacâncias de oxigênio favorecem a adsorção e ativação da molécula de CO_2 , além de estabilizarem intermediários do tipo $^*\text{OCHO}$, essencial para a formação seletiva de HCOOH . Embora uma elevada área de superfície eletroquimicamente ativa, estimada indiretamente via C_{dl} , seja geralmente associada ao aumento do número de sítios catalíticos disponíveis, este parâmetro isoladamente não determina o desempenho eletrocatalítico final. Nas reações de redução de CO_2 , a eficiência faradaica e a atividade catalítica dependem fortemente da natureza eletrônica dos sítios ativos, da cinética de transferência de carga e da estabilidade dos intermediários adsorvidos ao longo das etapas da reação. Dessa forma, mesmo com menores valores de ECSA, materiais com propriedades eletrônicas mais favoráveis para adsorção e ativação do CO_2 podem apresentar um desempenho eletrocatalítico eficiente (Feng, Zhongbao *et al.*, 2025).

Para verificar a influência do efeito de dopagem de diferentes concentrações de In^{3+} nas propriedades elétricas dos materiais de Bi_2O_3 e investigar a eficiência de transferência de elétrons nas reações de redução do CO_2 , foram realizados experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica, como apresentados na Figura 36. Pela análise dos semicírculos capacitivos presentes nos diagramas de Nyquist, nota-se variação significativa em seus diâmetros, indicando mudanças nas resistências de transferência de carga (R_{ct} , *Charge Transfer Resistance*). Pelos dados apresentados na Tabela 9, o Bi_2O_3 apresentou maior valor de R_{ct} ($2708,5 \, \Omega \, \text{cm}^2$) e uma redução significativa dos valores de R_{ct} foi observada conforme o aumento da concentração de In^{3+} para as amostras dopadas, sendo a amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que apresentou menor valor de R_{ct} ($12,1 \, \Omega \, \text{cm}^2$).

Figura 36 – Espectros de impedância eletroquímica das amostras de Bi_2O_3 , $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I e In_2O_3 (diagramas de Nyquist).

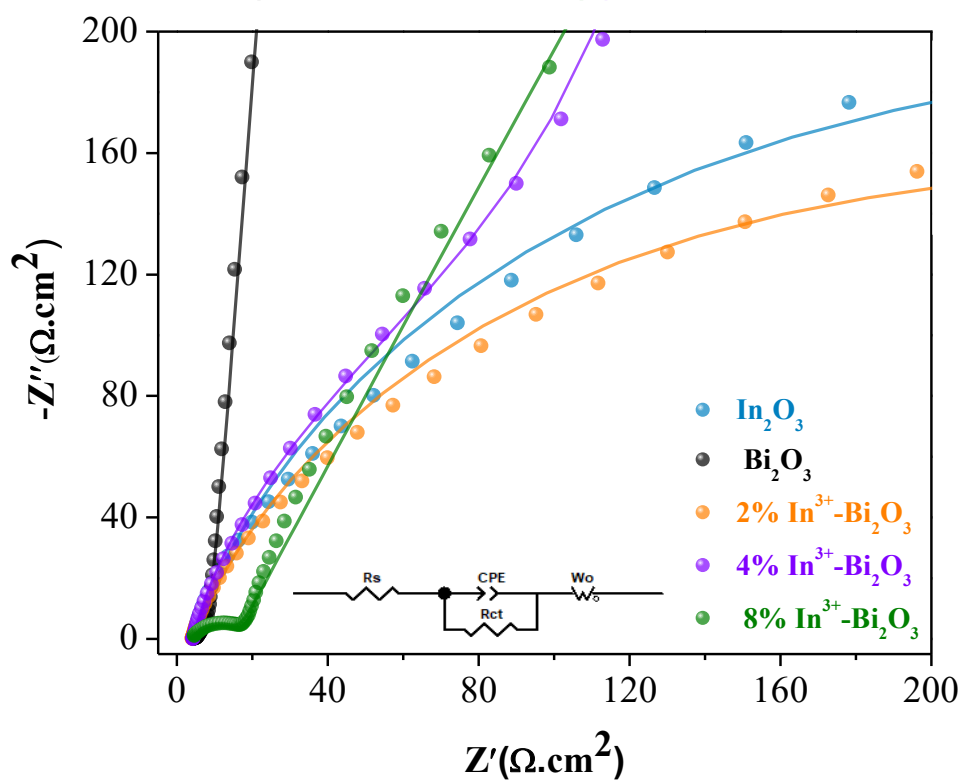


Tabela 9 – Resistências da solução (R_s), resistências à transferência de carga (R_{ct}) e capacitâncias das amostras de Bi_2O_3 , $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ via rota I e In_2O_3 .

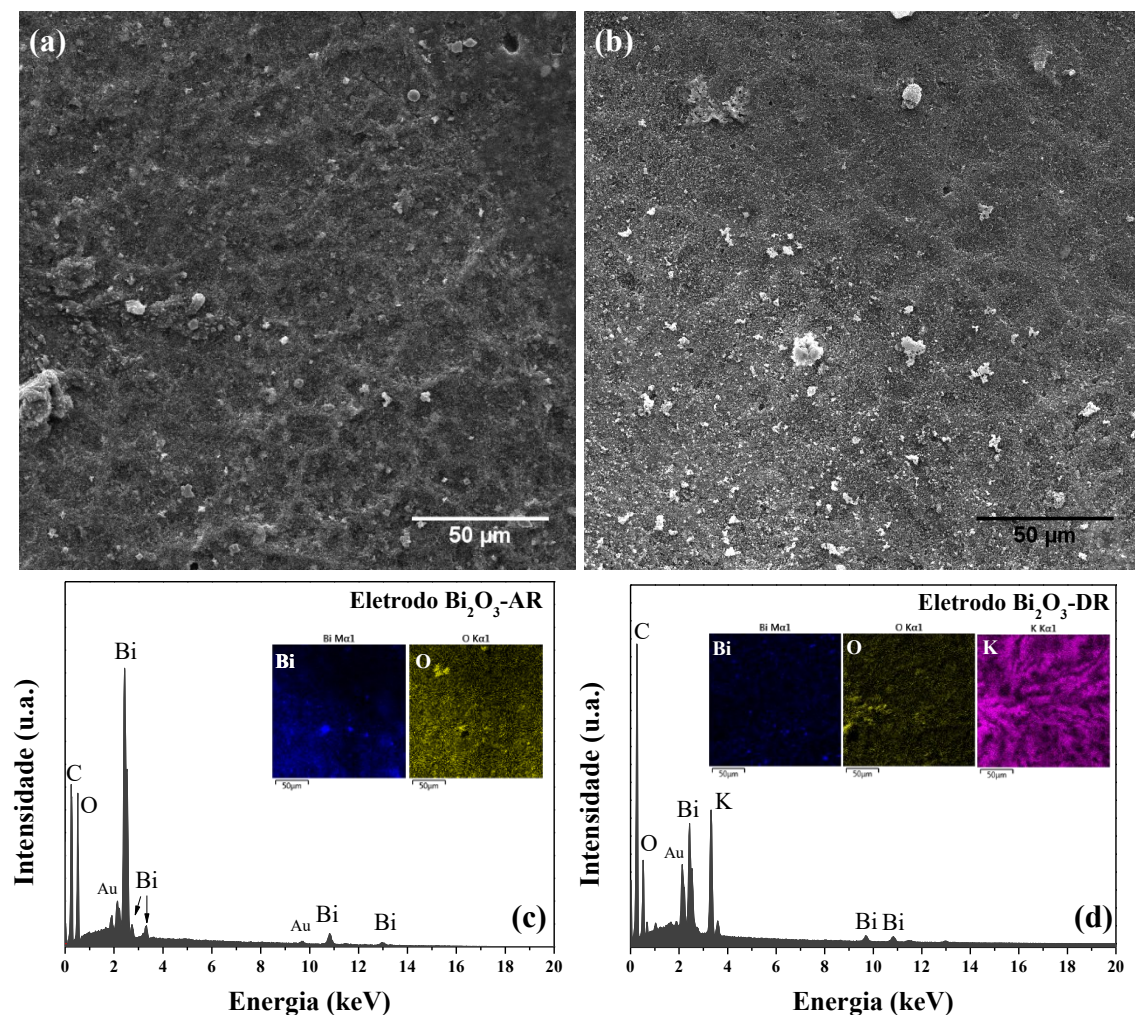
Amostras	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Bi_2O_3	4,57	2708,5
In_2O_3	4,11	243,2
2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	3,81	253,2
4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	4,16	98,4
8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$	4,49	12,1

A significativa diminuição de R_{ct} para a amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$, frente às demais amostras dopadas e ao Bi_2O_3 puro, indica a ocorrência de condutividade iônica do íon dopante, facilitando a mobilidade de carga pela incorporação de In^{3+} na matriz do Bi_2O_3 . A amostra 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ apresentou valor de R_{ct} igual a 98,4 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ e a amostra 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ apresentou um valor similar ao do In_2O_3 , sendo estes, respectivamente, 253,2 e 243,2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. De acordo com a literatura, a redução nos valores de R_{ct} é atribuída à

redistribuição de carga interfacial e à hibridização orbital que ocorrem de forma sinérgica entre as fases de Bi e In (Mukherjee; Mahapatra; Ruidas, 2025; Sabouhian; Lipkowski; Chen, 2025).

Para avaliação da deposição e distribuição dos materiais depositados na superfície do eletrodo de difusão gasosa, foram realizadas análises de MEV e EDS das superfícies dos eletrodos contendo a amostra Bi_2O_3 antes das reações de eletrólise (Bi_2O_3 -AR) e após as reações (Bi_2O_3 -DR) e a amostra e 8% In^{3+} - Bi_2O_3 antes da reação (8% In^{3+} - Bi_2O_3 -AR) e após a reação (8% In^{3+} - Bi_2O_3 -DR). As microscopias da superfície do eletrodo de Bi_2O_3 antes da reação e após a reação são apresentadas pelas Figuras 37 (a) e (b), respectivamente, nas quais é possível notar a presença de partículas depositadas na superfície do eletrodo. Pelo espectro EDS, apresentado na Figura 37 (c), nota-se a distribuição de bismuto e oxigênio na superfície do eletrodo de carbono antes da reação de eletrólise, sendo possível constatar maiores proporções de bismuto do que de carbono. A Figura 37 (d) apresenta o espectro EDS do eletrodo de Bi_2O_3 após ser submetido à reação, pelo qual é possível notar a lixiviação do catalisador da superfície do eletrodo, a presença significativa de K (potássio) e maiores proporções de carbono na superfície do eletrodo do que bismuto.

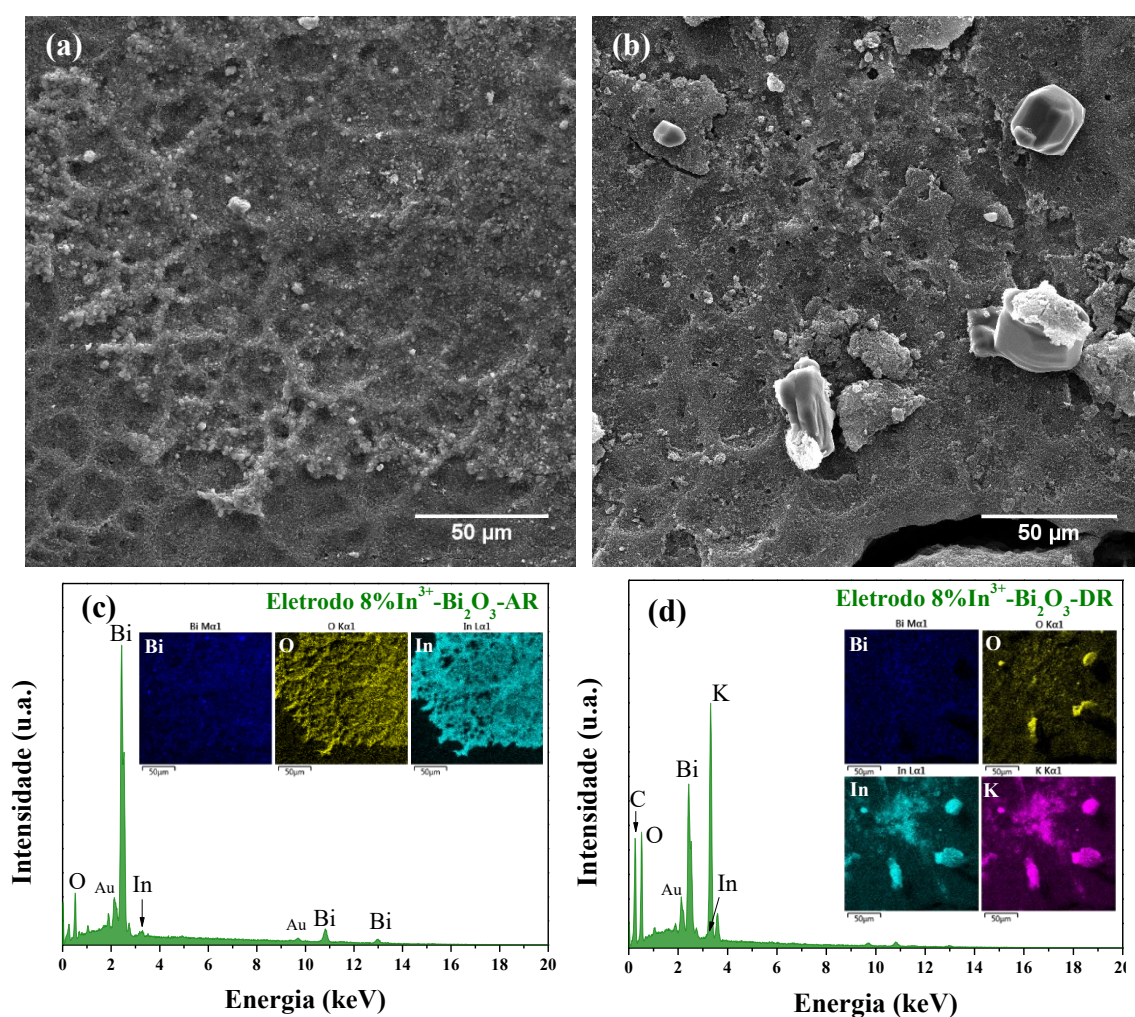
Figura 37 – Imagens de MEV da superfície do eletrodo preparado com deposição da amostra Bi_2O_3 (a) antes da reação de eletrocatalise e (b) após a reação, espectros EDS e mapeamento elemental da superfície dos eletrodos (a) antes da reação e (b) após a reação.



A Figura 38 (a) apresenta a microscopia da superfície do eletrodo da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ antes da reação, pela qual é possível notar a presença das partículas depositadas. Pela Figura 38 (b), que apresenta a microscopia do eletrodo 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ após a reação, nota-se a presença de estruturas cristalizadas referentes a KHCO_3 na superfície do eletrodo. De acordo com a literatura, a deposição deste sal durante as reações de redução de CO_2 é responsável por reduzir a hidrofobicidade do papel carbono e causar o processo de alagamento do eletrodo (*flooding process*), dificultando o contato do CO_2 com a interface catalisador-eletrólito e favorecendo a reação de evolução de H_2 (Álvarez-Gómez; Varela, 2023; Lai *et al.*, 2023; Nwabara *et al.*, 2020; Silva *et al.*, 2025c).

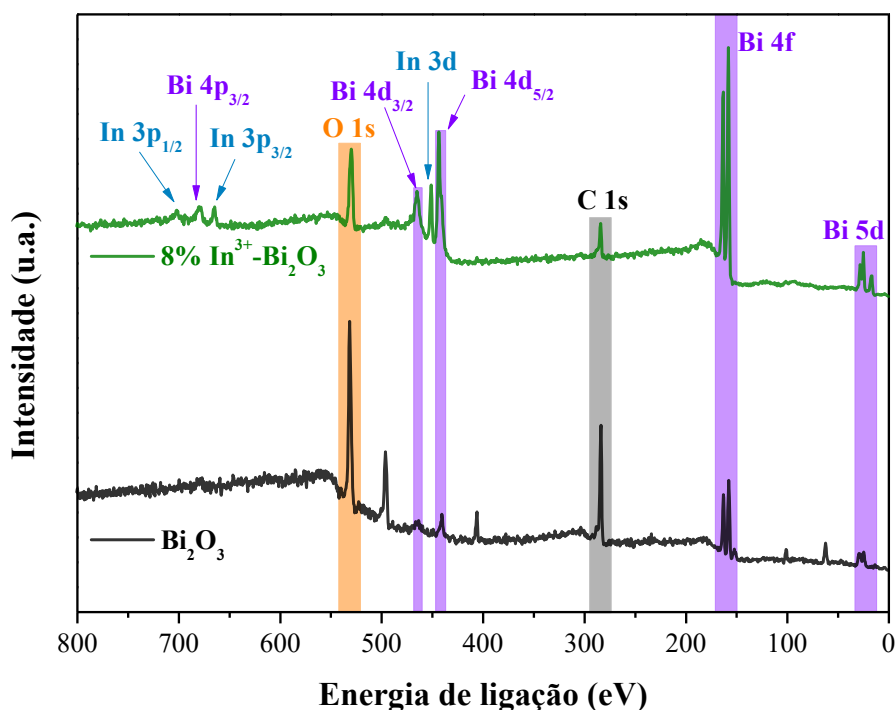
Pelo espectro EDS apresentado na Figura 38 (c) nota-se a distribuição de bismuto, oxigênio e índio na superfície do eletrodo da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ antes da reação. O sinal em 0,27 keV, referente ao sinal do carbono, não foi observado, indicando uma distribuição homogênea das partículas na superfície do eletrodo. A Figura 38 (d) apresenta o espectro EDS do eletrodo da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ após a reação. Assim como verificado na Figura 37 (d), é possível notar a ocorrência de lixiviação do catalisador 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ da superfície do eletrodo e a presença significativa de K, cujo sinal no espectro se sobrepõe ao sinal do In. Contudo, as proporções de bismuto se mantiveram superiores às proporções de carbono na superfície do eletrodo.

Figura 38 – Imagens de MEV da superfície do eletrodo preparado com deposição da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (a) antes da reação de eletrocatalise e (b) após a reação, espectros EDS e mapeamento elementar da superfície dos eletrodos (a) antes da reação e (b) após a reação.



Para investigação da composição, estudo dos estados de oxidação e ambiente químico dos átomos, os materiais de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidos via rota I foram caracterizados por XPS, bem como os eletrodos contendo estes materiais depositados antes e após as reações de redução de CO_2 , a fim de se estudar a composição da superfície dos eletrodos preparados e a estabilidade dos catalisadores após o processo de eletrólise. A Figura 39 apresenta a varredura dos materiais sintetizados na faixa de energia de 800 a 0 eV, pelos quais é possível verificar que ambas as amostras apresentam picos relacionados aos elementos Bi, O e C, sendo os picos atribuídos ao In observados apenas para a amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Nota-se a presença de picos em torno de 406 e 496 eV que apresentam maior intensidade para a amostra de Bi_2O_3 e menor intensidade para a amostra dopada, associados à presença de impurezas de Na^+ , advindo da base precursora (NaOH) utilizada na síntese das amostras.

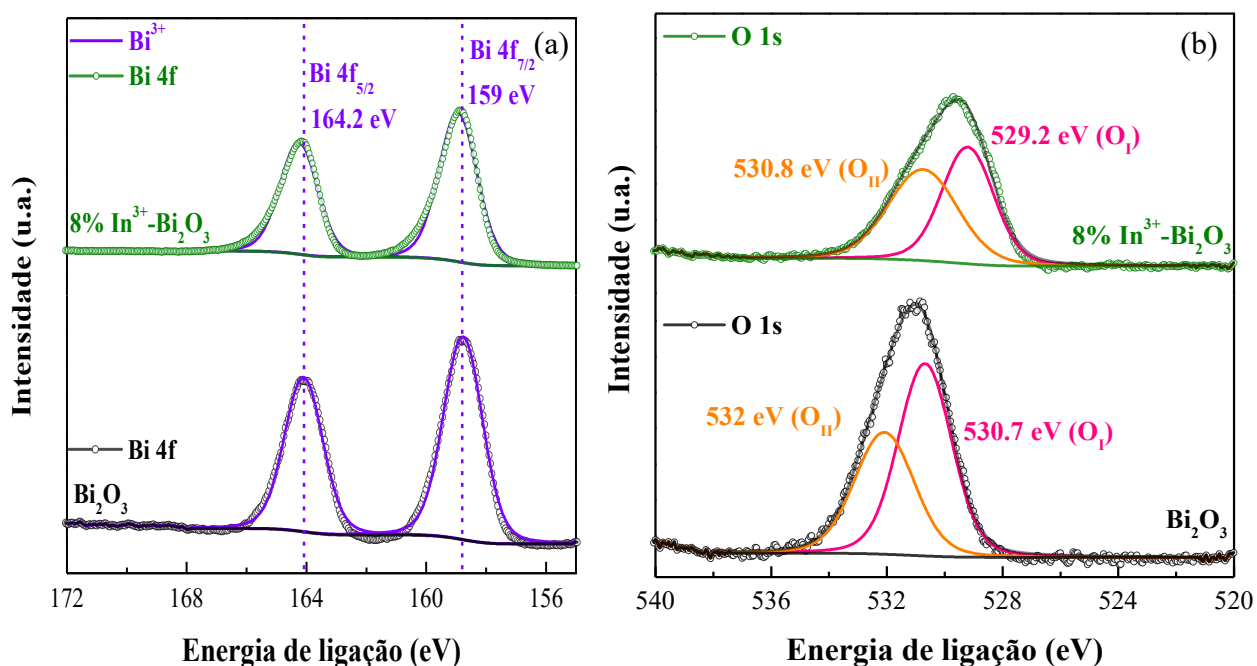
Figura 39 – Espectros de XPS das amostras de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.



Os espectros de alta resolução do Bi 4f e O 1s para ambas as amostras são apresentados na Figura 40 (a) e (b), respectivamente. Pelos espectros observados na Figura 40 (a), nota-se um perfil similar para ambas as amostras, que apresentam dois picos com valores de energia de ligação eletrônica de 159 eV e 164 eV, atribuídos,

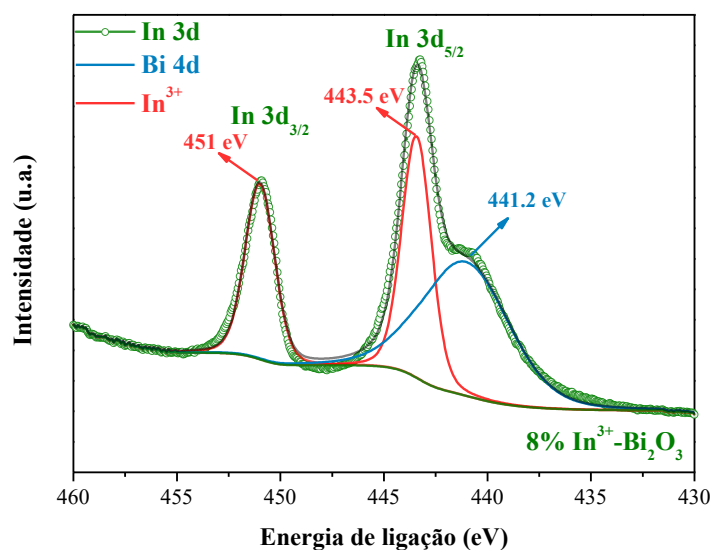
respectivamente, à característica divisão de spin-órbita de $\text{Bi}^{3+} 4f_{7/2}$ e $\text{Bi}^{3+} 4f_{5/2}$, e denotam a presença do Bi no estado de oxidação Bi^{3+} (Pang *et al.*, 2021; Yang, Ziyuan *et al.*, 2025c; Zhang, Gaoxiang *et al.*, 2022). Pelos espectros de alta resolução do O 1s, apresentados na Figura 40 (b), nota-se uma mudança no ambiente químico do oxigênio pelos diferentes perfis e deslocamentos observados. Dois picos na região de 529 e 532 e eV foram obtidos após a deconvolução e atribuídos, respectivamente, ao oxigênio na rede do Bi_2O_3 (O_I) e a oxigênio adsorvido na superfície, como espécies O^{2-} e OH^- (O_{II}) (Graf; Isaacs; Morgan, 2026; Silva *et al.*, 2025a; Yang, Ziyuan *et al.*, 2025a).

Figura 40 – Espectros de XPS de alta resolução do Bi 4f (a) e O 1s (b) para as amostras de Bi_2O_3 e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas via rota I.



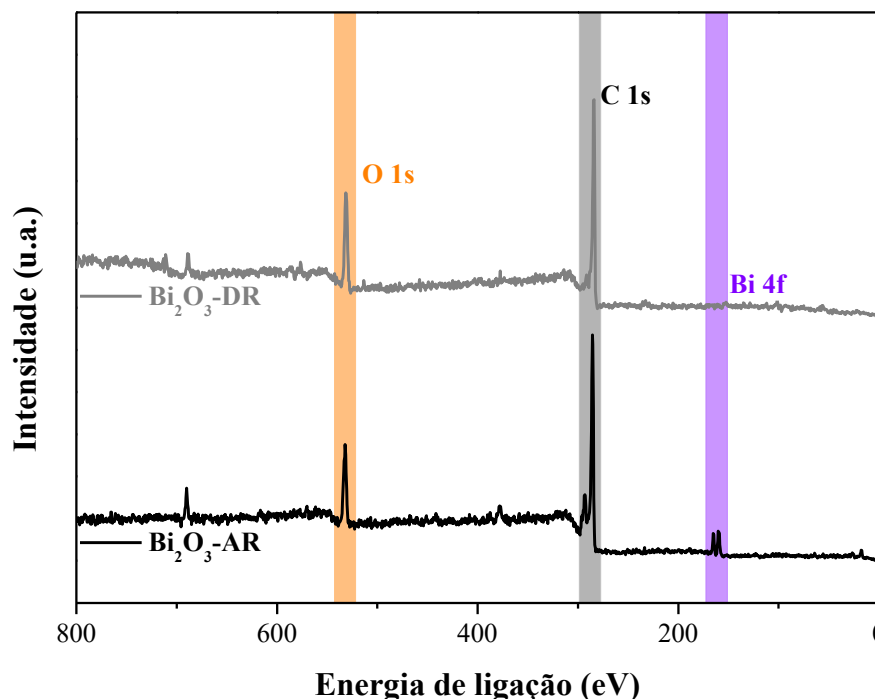
A Figura 41 apresenta o espectro de alta resolução do In 3d para a amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Após a deconvolução, foram obtidos dois picos com valores de energia de ligação eletrônica de 443,5 e 451,0 eV, que estão associados à característica divisão de spin-órbita de $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$, respectivamente, e demonstram a presença do índio como In^{3+} e um pico com valor de energia de ligação de 441,2 eV, atribuído ao $\text{Bi} 4d_{5/2}$, conforme observado na Figura 37 (Yang, Ziyuan *et al.*, 2025a).

Figura 41 – Espectro de XPS de alta resolução do In 3d para a amostra de 8% In^{3+} - Bi_2O_3 obtidas via rota I.



Para avaliação da composição da superfície dos eletrodos preparados e da estabilidade dos catalisadores depositados, foram realizadas análises de XPS dos eletrodos de Bi_2O_3 e 8% In^{3+} - Bi_2O_3 antes da reação de eletrocatalise (AR) e depois da reação (DR). A Figura 42 apresenta os espectros das varreduras da superfície do eletrodo contendo o catalisador Bi_2O_3 , pelos quais nota-se a presença dos picos associados a C e O para o eletrodo antes e após ser submetido à reação de eletrocatalise. Contudo, o pico atribuído ao Bi 4f é observado apenas na superfície do eletrodo antes de ser submetido à reação, conforme observado pelas análises de MEV e EDS da Figura 35, indicando a perda do catalisador durante a reação.

Figura 42 – Espectros de XPS da superfície do eletrodo preparado com deposição da amostra Bi_2O_3 antes da reação de eletrocatalise (AR) e após a reação (DR).



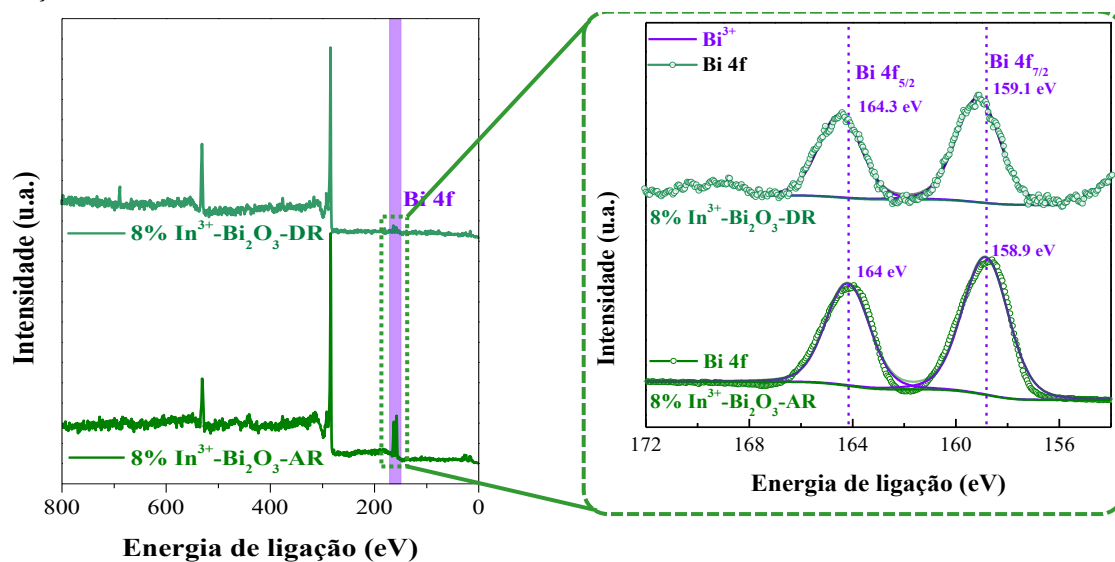
De acordo com a literatura, possíveis mecanismos de degradação ou desativação do catalisador são o alagamento do eletrodo de carbono pela formação de espécies que reduzem a hidrofobicidade do material (Álvarez-Gómez; Varela, 2023), lixiviação (Silva *et al.*, 2025a) ou corrosão do catalisador (Bienen *et al.*, 2021). De acordo com Bienen *et al.* (2021), a dissolução e lixiviação do Bi_2O_3 é favorecida em $\text{pH} \geq 14$ pela formação da espécie solúvel BiO_2^- , devido à presença de OH^- proveniente do eletrólito durante a reação, conforme expresso pela reação da equação 7.



Pela Figura 43, observa-se os espectros de XPS da superfície do eletrodo contendo o catalisador 8% In^{3+} - Bi_2O_3 . Pelos espectros, nota-se a presença dos picos associados a C e O para o eletrodo antes e após ser submetido à reação de eletrocatalise e presença do pico atribuído ao Bi 4f mesmo após a reação, observado em menor intensidade. Dessa forma, obteve-se o espectro de alta resolução do Bi 4f a fim de se avaliar a estabilidade e ambiente químico do catalisador após ser submetido à eletrólise. Pelo espectro de alta resolução após a reação de eletrocatalise, nota-se os picos em 159,1 e 164,3 eV, atribuídos

respectivamente $\text{Bi}^{3+} 4f_{7/2}$ e $\text{Bi}^{3+} 4f_{5/2}$, demonstrando a presença do Bi no estado de oxidação Bi^{3+} .

Figura 43 – Espectros de XPS da superfície do eletrodo preparado com deposição da amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ antes da reação de eletrocatalise (AR) e após a reação (DR) e espectros de XPS de alta resolução do Bi 4f da superfície do eletrodo antes e após a reação.



Pelas análises obtidas, a incorporação de In^{3+} na rede do Bi_2O_3 levou à estabilização do catalisador depositado no eletrodo, bem como à modulação das propriedades eletrônicas do material, como diminuição significativa da R_{ct} e maiores valores de densidade de corrente parcial para HCOOH , justificando o melhor desempenho da amostra frente ao material não dopado.

5. CONCLUSÕES

Nanoestruturas de Bi_2O_3 sem dopagem e dopadas com espécies In^{3+} foram obtidas com sucesso pelo método hidrotérmico de micro-ondas, em baixa temperatura de síntese e em curtos tempos de reação. A partir do método de síntese ocorreu a nucleação das partículas e controle no processo de síntese com obtenção de materiais com morfologias definidas e tamanho de ordem nanométrica. Os resultados de DRX indicaram alta cristalinidade e periodicidade a longo alcance das amostras obtidas, com a formação de uma mistura de duas fases do Bi_2O_3 : monoclinica $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e cúbica $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. A partir do refinamento Rietveld, determinou-se as proporções das fases cúbica e monoclinica nas amostras sintetizadas, pelo qual constatou-se que a presença das espécies In^{3+} favorece a conversão da fase cúbica para a fase monoclinica do Bi_2O_3 . Os espectros Raman confirmaram a existência das fases cúbica e monoclinica para as amostras puras e dopadas, corroborando com os resultados de DRX.

Para as amostras obtidas em menor tempo de reação, observou-se, pelas imagens de MEV, a obtenção de uma morfologia na forma de bastões com superfícies lisas para a amostra pura e a obtenção de uma morfologia na forma de flores constituídas por nanofolhas bidimensionais. Pelas microscopias, a presença das espécies de In^{3+} dificulta a formação de superfícies lisas nas partículas, levando à obtenção das morfologias na forma de flores formadas por folhas bidimensionais nas superfícies dos materiais dopados, tanto na amostra 2% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ quanto nos bastões das amostras 4% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Os dados das análises de área superficial dos materiais dopados preparados via rota I revelaram, pelas isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , materiais mesoporosos e um significativo aumento no tamanho de poro com o aumento da concentração de In^{3+} .

Os experimentos eletroquímicos mostraram que todas as amostras preparadas via rota I apresentaram de corrente máximas superiores a -150 mA cm^{-2} , sendo a amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a que apresentou valor de aproximadamente -250 mA cm^{-2} . A eficiência faradaica apresentou valores significativos para formação de HCOOH , pela qual observou-se o valor de aproximadamente 97% para a amostra 8% $\text{In}^{3+}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Pelos resultados dos estudos, constatou-se que a incorporação dos íons In^{3+} influencia fortemente na formação das fases do Bi_2O_3 , nas características morfológicas e superficiais do material, desempenhando papel fundamental na eficiência da atividade catalítica do

óxido, indicando que a fase α - Bi_2O_3 e as morfologias de flores e bastões são promissoras para as reações de redução eletroquímica de CO_2 em HCOOH frente à fase γ - Bi_2O_3 e morfologia tetraédrica.

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica revelaram significativa diminuição da resistência à transferência de carga com aumento da concentração do agente dopante, obtendo-se o valor de $12,1 \, \Omega \, \text{cm}^2$ para a amostra 8% In^{3+} - Bi_2O_3 frente a $2708,5 \, \Omega \, \text{cm}^2$ para a amostra não dopada, indicando que a presença do dopante minimiza as perdas ôhmicas e facilita significativamente o fluxo eletrônico na interface catalítica. Os resultados de XPS das amostras demonstraram a presença do bismuto no estado de oxidação Bi^{3+} e a presença das espécies In^{3+} apenas para a amostra dopada, que apresentou maior concentração de defeitos de vacâncias de oxigênio causadas pela presença do agente dopante. Os espectros de XPS dos eletrodos antes e após as reações de eletrocatalise indicaram a estabilização do Bi_2O_3 para a amostra dopada pela presença dos picos atribuídos ao Bi 4f após ser submetido à reação. Estes resultados corroboram com o melhor desempenho observado para a amostra 8% In^{3+} - Bi_2O_3 frente à amostra não dopada. Portanto, a estratégia de dopagem com espécies In^{3+} na rede do Bi_2O_3 se mostrou promissora para a modulação das propriedades estruturais morfológicas e eletrônicas do material, levando ao aumento na atividade, seletividade e estabilidade do eletrocatalisador.

6. PERSPECTIVAS

O Grupo de Pesquisa de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN), da Universidade Federal de Uberlândia, visa o desenvolvimento de novos nanomateriais, com estruturas e morfologias desejadas, avaliando os parâmetros de síntese que podem influenciar na organização das partículas, a fim de se obter materiais inovadores e eficientes para aplicações tecnológicas. A partir dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho, os materiais avaliados são promissores para aplicações eletroquímicas, sendo o Bi_2O_3 um material seletivo para a formação de HCOOH e a incorporação de espécies In^{3+} se mostrou como uma alternativa promissora para promover melhorias nas propriedades eletrônicas do material. Contudo, pretende-se estudar o desempenho eletrocatalítico das amostras obtidas via rota II, a fim de se avaliar a influência do tempo de síntese na aplicação proposta.

Na presente dissertação, foi possível o entendimento com relação às propriedades estruturais, eletrônicas e morfológicas, bem como da influências dessas propriedades na atividade eletrocatalítica do Bi_2O_3 . A partir deste trabalho, espera-se o desenvolvimento de metodologias de preparação de nanopartículas de Bi_2O_3 e de outros óxidos semicondutores, com a utilização do processo de dopagem na rede do óxido como alternativa para modulação das propriedades do material, considerando o controle das fases, os ajustes das propriedades eletrônicas e variação das morfologias, levando à obtenção de materiais com alto desempenho para aplicação em diversas frentes, como reações eletroquímicas, catálise heterogênea ou como sensores, com uma modulação da atividade apoiada em um preciso processo de controle de defeitos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.C. LARSON. **General Structure Analysis System (GSAS)**. EUA: Los Alamos National Laboratory Report, 2004. 86–748 p.

AHRENS, L.H. The use of ionization potentials Part 2. Anion affinity and geochemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 1–29, jan. 1953. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(53\)90046-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(53)90046-5).

AL ALWAN, Basem; AADIL, Muhammad; KHALID, Awais; MUKHTAR, Faisal; HOSSIN, Mousa M.; ALOMAYRI, Thamer; EL-AASSAR, Mohamed R.; ALRAHILI, Mazen R.; EL JERY, Atef. Peanut-shaped manganese-doped bismuth oxide ceramics impregnated over ultrathin rGO films for the photodegradation of azo dye and drug. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S.l.], v. 192, p. 109469, jun. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109469>.

ALEXANDRE, Maikon R.A.; CASTRO, Iury H.P.; PRIMO, João Victor M.; JUNIOR, Ivan J.S.; LOPES, Osmando F.; LIMA, Renata C. Effects of Conventional and Microwave Hydrothermal Heating on Photocatalytic Performance of Nb₂O₅ nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.l.], p. 113888, jun. 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2026.113888>.

ÁLVAREZ-GÓMEZ, Juan Miguel; VARELA, Ana Sofia. Review on Long-Term Stability of Electrochemical CO₂ Reduction. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 37, n. 20, p. 15283–15308, 19 out. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01847>.

ASHRAF, Adnan; FAISAL, Muhammad Rehan; NAEEM, Muhammad; AADIL, Muhammad; ARSHAD, Jahan Zaib; NOSHEEN, Farhat; ILYAS, Muhammad Irsan; ISLAM, Mohammad Shahidul; HABILA, Mohamed A.; RAZA, Muhammad Asam. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Levofloxacin by Silver and Vanadium Co-Doped Bismuth Oxide: Structural, Optical, and Optoelectronic Properties. **Chemistry Africa**, [S.l.], v. 8, n. 9, p. 4567–4582, nov. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42250-025-01440-8>.

ÁVILA-BOLÍVAR, Beatriz; LOPEZ LUNA, Mauricio; YANG, Fengli; YOON, Aram; MONTIEL, Vicente; SOLLA-GULLÓN, José; CHEE, See Wee; ROLDAN CUENYA, Beatriz. Revealing the Intrinsic Restructuring of Bi_2O_3 Nanoparticles into Bi Nanosheets during Electrochemical CO_2 Reduction. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S.l.], v. 16, n. 9, p. 11552–11560, 6 mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c18285>.

AZHAR, Sundus; AHMAD, Khuram Shahzad; ABRAHAMS, Isaac; LIN, Wang; GUPTA, Ram K.; NADEEM, Ahmed; ATTIA, Sabry M. Nd_2O_3 doped Bi_2O_3 nanomaterial for energy storage and Generation: Synthesis, characterization, supercapacitor and overall water splitting studies. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v. 342, p. 130944, set. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130944>.

BANDYOPADHYAY, S.; DUTTA, S.; DUTTA, A.; PRADHAN, S. K. Mechanosynthesis of Nanocrystalline Fully Stabilized bcc γ -phase of Bi_2O_3 without Any Additive: Manifestation of Ferroelasticity in Microstructure, Optical, and Transport Properties. **Crystal Growth & Design**, [S.l.], v. 18, n. 11, p. 6564–6572, 7 nov. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00768>.

BARRY CARTER, C; GRANT NORTON, M. **Ceramic Materials**. New York, NY: Springer New York, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46271-4>. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-46271-4>. Acesso em: 4 jun. 2026.

BHADURI, Gaurav Ashok; SHERGUJRI, Mohd. Aurif; YADAV, Balwant; BHATTU, Ashutosh. Study on the effect of transition metal (TM = Cr, Fe, Co, Ni, Cu) doping on microwave synthesised $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Nanoparticles: Morphology, photoluminescence and Raman characteristics. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 1036, p. 181754, jul. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181754>.

BIENEN, Fabian; LÖWE, Armin; HILDEBRAND, Joachim; HERTLE, Sebastian; SCHONVOGEL, Dana; KOPLJAR, Dennis; WAGNER, Norbert; KLEMM, Elias; FRIEDRICH, Kaspar Andreas. Degradation study on tin- and bismuth-based gas-diffusion electrodes during electrochemical CO_2 reduction in highly alkaline media.

Journal of Energy Chemistry, [S.l.], v. 62, p. 367–376, nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.03.050>.

BLEICHER, Lucas; SASAKI, José Marcos. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. 2000. 7–11 f. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

CALVIN, Katherine; *et al.* **IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland**. First. [S.l.]: Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 25 jul. 2023. DOI: <https://doi.org/10.59327/IPCC/AR6-9789291691647>. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>. Acesso em: 27 maio 2026.

CHANG, Sheng; XUAN, Yimin; DUAN, Jingjing; ZHANG, Kai. High-performance electroreduction CO₂ to formate at Bi/Nafion interface. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v. 306, p. 121135, jun. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121135>.

CHEN, Xiaoyu; FENG, Shuoshuo; YAN, Jiaying; ZOU, Yanhong; WANG, Linlin; QIAO, Jinli. In₂O₃/Bi₂O₃ interface induces ultra-stable carbon dioxide electroreduction on heterogeneous InBiO_x catalyst. **Journal of Colloid And Interface Science**, [S.l.], v. 678, n. PA, p. 757–766, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.08.220>.

CHENG, Long; WANG, Rong; WANG, Ya; YANG, Xingxia; DENG, Yanxi; LI, Junhua. Pd-modified Bi₂O₃ catalyst for efficient CO₂ electrolysis to formic acid. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, [S.l.], v. 379, p. 125649, dez. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125649>.

COSTENTIN, Cyrille; DROUET, Samuel; ROBERT, Marc; SAVÉANT, Jean-Michel. A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. **Science**, [S.l.], v. 338, n. 6103, p. 90–94, 5 out. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1224581>.

DEADY, Eimear; MOON, Charlie; MOORE, Kathryn; GOODENOUGH, Kathryn M.; SHAIL, Robin K. Bismuth: Economic geology and value chains. **Ore Geology Reviews**,

[S.l.], v. 143, p. 104722, abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104722>.

DEPABLOS-RIVERA, Osmary; MARTÍNEZ, Ana; RODIL, Sandra E. Interpretation of the Raman spectra of bismuth oxide thin films presenting different crystallographic phases. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 853, p. 157245, fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157245>.

DING, Yunxuan; LI, Yaqing; WANG, Linqin; CHAI, Bo; JIA, Yufei; SUN, Licheng; FAN, Ke. Reconstruction of Bi_2S_3 in CO_2 Electroreduction via Topotactic Transformation. **ACS Applied Energy Materials**, [S.l.], v. 7, n. 13, p. 5418–5425, 8 jul. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsaem.4c00716>.

FAISAL, M.; IBRAHIM, Ahmed A.; BOUZID, Houcine; AL-SAYARI, S.A.; AL-ASSIRI, M.S.; ISMAIL, Adel A. Hydrothermal synthesis of Sr-doped $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanosheets as highly efficient photocatalysts under visible light. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.l.], v. 387, p. 69–75, jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.02.018>.

FENG, Xuezhen; ZOU, Haiyuan; ZHENG, Renji; WEI, Wenfei; WANG, Ranhao; ZOU, Wensong; LIM, Gukhyun; HONG, Jihyun; DUAN, Lele; CHEN, Hong. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiO}_2$ Nanoheterojunction for Highly Efficient Electrocatalytic CO_2 Reduction to Formate. [S.l.], 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c04683>.

FENG, Zhongbao; FU, Yumo; YANG, Ziyuan; HE, Yang; FENG, Changrui; GAO, Bo; ZHANG, Pan; AN, Xiaowei; ABUDULA, Abuliti; GUAN, Guoqing. Modulation of charge structure in $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3@\text{C}$ for efficient CO_2 electroreduction to formate. **Journal of Colloid And Interface Science**, [S.l.], v. 678, n. PC, p. 913–923, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.09.178>.

G, Lakshmi Sagar; BHAT, Karthik S.; MUKESH, P.; HEGDE, Akshay Prakash; KUMAR, Arvind; BRIJESH, K.; NAGARAJA, H. S. Enhancing conductivity of Bi_2O_3 through ' Fe^{3+} ' doping for pseudocapacitor application. **Ionics**, [S.l.], v. 31, n. 5, p. 4955–4969, maio 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11581-025-06217-0>.

GANDHI, Ashish Chhaganlal; CHENG, Chia-Liang; WU, Sheng Yun. Structural and Enhanced Optical Properties of Stabilized γ -Bi₂O₃ Nanoparticles: Effect of Oxygen Ion Vacancies. **Nanomaterials**, [S.l.], v. 10, n. 6, p. 1023, 27 maio 2020a. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano10061023>.

GANDHI, Ashish Chhaganlal; CHENG, Chia-Liang; WU, Sheng Yun. Structural and Enhanced Optical Properties of Stabilized γ -Bi₂O₃ Nanoparticles: Effect of Oxygen Ion Vacancies. **Nanomaterials**, [S.l.], v. 10, n. 6, p. 1023, 27 maio 2020b. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano10061023>.

GANDHI, Ashish Chhaganlal; LAI, Chi-Yuan; WU, Kuan-Ting; RAMACHARYULU, P. V. R. K.; KOLI, Valmiki B.; CHENG, Chia-Liang; KE, Shyue-Chu; WU, Sheng Yun. Phase transformation and room temperature stabilization of various Bi₂O₃ nanopolymorphs: effect of oxygen-vacancy defects and reduced surface energy due to adsorbed carbon species. **Nanoscale**, [S.l.], v. 12, n. 47, p. 24119–24137, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0NR06552H>.

GOMIDE, José A.L.; MOÇO, Anna C.R.; TANAKA, Leonardo T.R.; ALEXANDRE, Maikon R.A.; ROCA, Tércio Peixoto; VIEIRA DALL'ACQUA, Deusilene Souza; COSTA NUNES SOARES, Márcia M.; OLIVEIRA, Ronaldo J.; LIMA, Renata C.; MADURRO, João M.; BRITO-MADURRO, Ana G. Advancement in SARS-CoV-2 diagnosis: A new and stable electrochemical biosensor for genomic RNA detection. **Bioelectrochemistry**, [S.l.], p. 108798, ago. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2024.108798>.

GRAF, A.; ISAACS, M. A.; MORGAN, D. J. Insight Notes: Considerations in the XPS Analysis of O1s Spectra for Metal Oxides. **Surface and Interface Analysis**, [S.l.], v. 58, n. 2, p. 89–95, fev. 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sia.70036>.

GU, Zhengxiang; SHEN, Hao; SHANG, Longmei; LV, Ximeng; QIAN, Linping; ZHENG, Gengfeng. Nanostructured Copper-Based Electrocatalysts for CO₂ Reduction. **Small Methods**, [S.l.], v. 2, n. 11, 29 nov. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/smtd.201800121>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smtd.201800121>.

GUO, Yijia; WU, Xueyan; GUO, Jixi. Cu-modified Bi nanorods stabilize HCOO* intermediates for efficient CO₂-to-formate electrocatalytic conversion. **New Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 49, n. 34, p. 14978–14986, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D5NJ01939G>.

GUPTA, Khushboo; CHAUHAN, Sunil; SINGH, Dharm Veer; MONTAÑO, V.E.A.; THAKUR, O.P.; KUMAR, Santosh; DHIMAN, Rajesh; HERRERA, O.Raymond; KUMAR, Manish; SHARMA, Subhash. Advancements in metal oxide-based innovative nanomaterials for biomedical applications: Challenges and future outlook. **Materials Letters**, [S.l.], v. 398, p. 138912, nov. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138912>.

GUPTA, Sandeep; TRIPATHI, Monika; SHARMA, Shikha; KUMAR, Manoj. Electrochemical Sensor for Ultra-Sensitive Detection of Lead (II) Ions in Water Using Na₃BiO₄-Bi₂O₃ Mixed Oxide Nanostructures. 24 dez. 2023. **RAiSE-2023**. Basel Switzerland: MDPI, 24 dez. 2023. p. 108. DOI: <https://doi.org/10.3390/engproc2023059108>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2673-4591/59/1/108>.

GUSMÃO, Luiza A.; PEIXOTO, Diego A.; MARINHO, Juliane Z.; ROMEIRO, Fernanda C.; GONÇALVES, Rosana F.; LONGO, Elson; DE OLIVEIRA, Carlos A.; LIMA, Renata C. Alkali influence on ZnO and Ag-doped ZnO nanostructures formation using the microwave-assisted hydrothermal method for fungicidal inhibition. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [S.l.], v. 158, 1 nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110234>.

HAO, Weichang; GAO, Yuan; JING, Xi; ZOU, Wen; CHEN, Yan; WANG, Tianmin. Visible Light Photocatalytic Properties of Metastable γ -Bi₂O₃ with Different Morphologies. **Journal of Materials Science & Technology**, [S.l.], v. 30, n. 2, p. 192–196, fev. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.09.023>.

HASSAN, Ahmed M.; ALOTAIBI, B.M.; ALI, Ahmed S.; ZAKALY, Hesham M.H. Development and analysis of Ni-doped metastable bismuth oxide (β -Bi₂O₃) nanoparticles for energy storage applications. **Micro and Nanostructures**, [S.l.], v. 210, p. 208492, fev. 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micrna.2025.208492>.

HE, Haiping. Metal oxide semiconductors and conductors. **Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 7–30. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814930-0.00002-5>.

HO, Ching-Hwa; CHAN, Ching-Hsiang; HUANG, Ying-Sheng; TIEN, Li-Chia; CHAO, Liang-Chiun. The study of optical band edge property of bismuth oxide nanowires α - Bi_2O_3 . **Optics Express**, [S.l.], v. 21, n. 10, p. 11965, 20 maio 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1364/OE.21.011965>.

HONGRUTAI, Nattaphon; WATMANEE, Suthasinee; PINTHONG, Piriya; PANPRANOT, Joongjai. Electrochemical reduction of carbon dioxide on the oxide-containing electrocatalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, [S.l.], v. 64, p. 102194, out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102194>.

HORI, H.; TAKASE, M.; TAKASHIMA, M.; AMANO, F.; SHIBAYAMA, T.; OHTANI, B. Mechanism of formation, structural characteristics and photocatalytic activities of hierarchical-structured bismuth-tungstate particles. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 300, p. 99–111, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.002>.

JAGADEESH, Praveenkumara; RANGAPPA, Sanjay Mavinkere; SIENGCHIN, Suchart. Advanced characterization techniques for nanostructured materials in biomedical applications. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 122–143, jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.03.002>.

JAISON, Augustine; LEE, Hyun Uk; HUR, Jaehyun; MOHAN, Anandhu; LEE, Young-Chul. Facile synthesis of Ni-doped tetrahedral γ - Bi_2O_3 and selective photocatalytic degradation of Congo red under simulated sunlight. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 1004, p. 175727, nov. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175727>.

JANARDHANA, Divya; JAYARAMU, Shivaramu Nagarasanakote; ANTHONY, Harris Richard; SWART, Hendrik C. Phase transformation from α - Bi_2O_3 needles to petal-shaped β - Bi_2O_3 nanoparticles via ball milling for boosted photocatalytic activity of

rhodamine B dye. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S.l.], v. 192, p. 109455, jun. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109455>.

KALIYAPERUMAL, Raja; NAGARAJ, Karuppiyah; BADGUJAR, Nilesh Prakash; KASILINGAM, Thavan; POOVAN, Vijayakumar; KUMARAVEL, Tharini. Enhanced Antimicrobial Activity of Bismuth Oxide Doped Copper Oxide Nanocomposites Synthesized via Co-Precipitation: Influence of Composition and Morphology. **BioNanoScience**, [S.l.], v. 15, n. 3, p. 399, set. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12668-025-02019-w>.

KARTHIKEYAN, Balasubramanian; UDAYABHASKAR, R.; KISHORE, Ashwin. Optical and phonon properties of Sm-doped α -Bi₂O₃ micro rods. **Applied Physics A**, [S.l.], v. 117, n. 3, p. 1409–1414, 6 nov. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8565-2>.

KHAN, Muhammad; SUN, Xiaohui; KASHIF, Muhammad; ZADA, Amir; AZIZI, Shohreh; RAGAB, Ahmed H.; TAHER, Mostafa A.; ABBAS, Qumber; SHEHZAD, Khurram. Exploration of bismuth-based nanomaterials: From fundamental concepts to innovative synthesis techniques and emerging applications. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.l.], v. 538, p. 216687, set. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216687>.

KOMARNENI, Sridhar; ROY, Rustum; LI, Q.H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, [S.l.], v. 27, n. 12, p. 1393–1405, dez. 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90004-J).

KULDEEP; MANZANARES, José A.; KAURANEN, Pertti; MOUSAVIHASHEMI, Seyedabolfazl; MURTOÄKI, Lasse. Determination of Ionic Diffusion Coefficients in Ion-Exchange Membranes: Strong Electrolytes and Sulfates with Dissociation Equilibria. **ChemElectroChem**, [S.l.], v. 9, n. 11, 14 jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/celec.202200403>. Disponível em: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/celec.202200403>.

KUMAR, Anuj; KUANG, Yun; LIANG, Zheng; SUN, Xiaoming. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of

nanoarchitectures and their applications: a review. **Materials Today Nano**, [S.l.], v. 11, p. 100076, ago. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100076>.

KUMAR, Parveen; RAJAN, Ramachandran; UPADHYAYA, Kapil; BEHL, Gautam; XIANG, Xin-Xin; HUO, Peipei; LIU, Bo. Metal oxide nanomaterials based electrochemical and optical biosensors for biomedical applications: Recent advances and future perspectives. **Environmental Research**, [S.l.], v. 247, p. 118002, abr. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.118002>.

LAI, Wenchuan; QIAO, Yan; WANG, Yanan; HUANG, Hongwen. Stability Issues in Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances in Fundamental Understanding and Design Strategies. **Advanced Materials**, [S.l.], v. 35, n. 51, p. 2306288, dez. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.202306288>.

LAURENT, S.; BOUTRY, S.; MULLER, R.N. Metal Oxide Particles and Their Prospects for Applications. **Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 3–42. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101925-2.00001-2>. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081019252000012>.

LEMOS, S. C. S.; NOSSOL, E.; FERRARI, J. L.; GOMES, E. O.; ANDRES, J.; GRACIA, L.; SORRIBES, I.; LIMA, R. C. Joint Theoretical and Experimental Study on the La Doping Process in In₂O₃: Phase Transition and Electrocatalytic Activity. **Inorganic Chemistry**, [S.l.], v. 58, n. 17, p. 11738–11750, 3 set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01728>.

LEMOS, Samantha. **Investigação teórico-experimental do efeito da dopagem nas propriedades estruturais e eletrônicas do óxido de índio**. 29 jan. 2021. Universidade Federal de Uberlândia, 29 jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2021.6008>. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/31661>. Acesso em: 27 abr. 2026.

LI, Jiangtian; CHU, Deryn. Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption. **Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy**. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 49–78. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101977-1.00005-3>.

LI, Junjun; ABBAS, Sulaiman Umar; WANG, Haiqing; ZHANG, Zhicheng; HU, Wenping. Recent Advances in Interface Engineering for Electrocatalytic CO₂ Reduction Reaction. **Nano-Micro Letters**, [S.l.], v. 13, n. 1, p. 216, dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00738-9>.

LI, Le; OZDEN, Adnan; GUO, Shuyi; GARCÍA DE ARQUER, F. Pelayo; WANG, Chuanhao; ZHANG, Mingzhe; ZHANG, Jin; JIANG, Haoyang; WANG, Wei; DONG, Hao; SINTON, David; SARGENT, Edward H.; ZHONG, Miao. Stable, active CO₂ reduction to formate via redox-modulated stabilization of active sites. **Nature Communications**, [S.l.], v. 12, n. 1, p. 5223, 1 set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25573-9>.

LI, Ling; MENG, Lingguo; WANG, Fuxun; WANG, Yong. Synthesis and optical characterization of In³⁺-stabilized γ -Bi₂O₃ sillenite semiconductor with cation deficiency. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [S.l.], v. 68, p. 48–52, set. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.06.005>.

LIMA, R. C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DOS SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.l.], v. 112, n. 38, p. 8970–8978, 25 set. 2008a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp8022474>.

LIMA, R. C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DOS SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, [S.l.], v. 112, n. 38, p. 8970–8978, 25 set. 2008b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp8022474>.

LIU, Guo; LI, Shuai; LU, Yuanyuan; ZHANG, Jing; FENG, Zhaochi; LI, Can. Controllable synthesis of α -Bi₂O₃ and γ -Bi₂O₃ with high photocatalytic activity by α -

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ transformation in a facile precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 689, p. 787–799, dez. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.047>.

LIU, Hongjie; FU, Hao; LIU, Yuchang; CHEN, Xiyong; YU, Kefu; WANG, Liwei. Synthesis, characterization and utilization of oxygen vacancy contained metal oxide semiconductors for energy and environmental catalysis. **Chemosphere**, [S.l.], v. 272, p. 129534, jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129534>.

LIU, Lizhen; WANG, Shuobo; HUANG, Hongwei; ZHANG, Yihe; MA, Tianyi. Surface sites engineering on semiconductors to boost photocatalytic CO_2 reduction. **Nano Energy**, [S.l.], v. 75, p. 104959, set. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104959>.

LIU, Xiao; INAGAKI, Shinji; GONG, Jinlong. Heterogeneous Molecular Systems for Photocatalytic CO_2 Reduction with Water Oxidation. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v. 55, n. 48, p. 14924–14950, 21 nov. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201600395>.

LIU, Xiao; WANG, Yanbo; WU, Tianhao; HE, Xin; MENG, Xiangyue; BARBAUD, Julien; CHEN, Han; SEGAWA, Hiroshi; YANG, Xudong; HAN, Liyuan. Efficient and stable tin perovskite solar cells enabled by amorphous-polycrystalline structure. **Nature Communications**, [S.l.], v. 11, n. 1, p. 2678, 29 maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16561-6>.

LIU, Yumei; WU, Tiantian; CHENG, Hongfei; WU, Jiawen; GUO, Xiaodong; FAN, Hong Jin. Active plane modulation of Bi_2O_3 nanosheets via Zn substitution for efficient electrocatalytic CO_2 reduction to formic acid. **Nano Research**, [S.l.], v. 16, n. 8, p. 10803–10809, ago. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5824-6>.

LOPES, Osmando F.; VARELA, Hamilton. Effect of Annealing Treatment on Electrocatalytic Properties of Copper Electrodes toward Enhanced CO_2 Reduction. **ChemistrySelect**, [S.l.], v. 3, n. 31, p. 9046–9055, 23 ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/slct.201802102>.

MA, Hao; YANG, Xia; TANG, Xiaoning; CAO, Xinyue; DAI, Rong. Self-assembled Co-doped β - Bi_2O_3 flower-like structure for enhanced photocatalytic antibacterial effect under visible light. **Applied Surface Science**, [S.l.], v. 572, p. 151348, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151348>.

MANE, V.A.; DAKE, D.V.; RASKAR, N.D.; SONPIR, R.B.; STATHATOS, E.; DOLE, B.N. Magneto-optical properties of Fe-doped bismuth oxide nanorods for photocatalytic and antimicrobial applications. **Results in Chemistry**, [S.l.], v. 6, p. 101083, dez. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101083>.

MANE, V.A.; DAKE, D.V.; RASKAR, N.D.; SONPIR, R.B.; VASUNDHARA, M.; DOLE, B.N. Nanointerface engineering of MXene based Fe doped Bi_2O_3 nano heterostructures for efficient energy storage and environmental remediation. **Journal of Energy Storage**, [S.l.], v. 111, p. 115425, mar. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115425>.

MARDINI, Nour; BICER, Yusuf. Direct synthesis of formic acid as hydrogen carrier from CO_2 for cleaner power generation through direct formic acid fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S.l.], v. 46, n. 24, p. 13050–13060, abr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.124>.

MARINHO, Juliane. **Estudo Estrutural e Morfológico do Óxido de Zinco Preparado pelo Método Hidrotérmico**. 2013. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013. .

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, [S.l.], v. 32, n. 1, p. 36–50, 1 fev. 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.

MOHAMED, Marwa Yousry A.; FERJANI, Hela; OYEWU, Opeyemi A.; OGUNJINMI, Oluwasayo E.; HAMED, Seham M.; AMAIRIA, Chahra; MAKGATO, Seshibe; ONWUDIWE, Damian C. Monoclinic α - Bi_2O_3 nanorods by microwave-assisted synthesis: Photocatalytic and antioxidant properties. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.l.], v. 165, p. 112557, jul. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112557>.

MOLAHALLI, Vandana; SHETTY, Sushanth L.; SANJITH, C.; SHARMA, Aman; GANESH, H.; HEGDE, Gurumurthy; VIJETH, H. Green synthesis of carbon quantum dots: Sustainable strategies, property tuning, and emerging applications. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 1067, p. 188389, maio 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.188389>.

MUKHERJEE, Anirban; MAHAPATRA, Susanta Sinha; RUIDAS, Bidhan Chandra. Insertion of Indium on Bismuth Sulfide Nanorod Embedded on Graphitic Carbon Nitride for Enhanced Selectivity Toward Formate in Electrochemical CO₂ Reduction. [S.l.], 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsanm.5c04002>.

NAGARAJAN, Rajamani; SHRIVASTAVA, Vipul; PANDEY, Jyoti. Optical, electrical, and catalytic (photo-and sono-) properties of indium doped γ -Bi₂O₃ with Sillenite structure. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 887, p. 161466, dez. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161466>.

NANKYA, Rosalynn; XU, Yuting; ELGAZZAR, Ahmad; ZHU, Peng; WI, Tae-Ung; QIU, Chang; FENG, Yuge; CHE, Fanglin; WANG, Haotian. Cobalt-Doped Bismuth Nanosheet Catalyst for Enhanced Electrochemical CO₂ Reduction to Electrolyte-Free Formic Acid. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v. 63, n. 36, p. e202403671, 2 set. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202403671>.

NGUYEN, Tu N.; DINH, Cao-Thang. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v. 49, n. 21, p. 7488–7504, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0CS00230E>.

NWABARA, Uzoma O.; COFELL, Emiliana R.; VERMA, Sumit; NEGRO, Emanuela; KENIS, Paul J. A. Durable Cathodes and Electrolyzers for the Efficient Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂. **ChemSusChem**, [S.l.], v. 13, n. 5, p. 855–875, 9 mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201902933>.

PANG, Ruichao; TIAN, Pengfei; JIANG, Hongliang; ZHU, Minghui; SU, Xiaozhi; WANG, Yu; YANG, Xiaoling; ZHU, Yihua; SONG, Li; LI, Chunzhong. Tracking structural evolution: *operando* regenerative CeO_x/Bi interface structure for high-performance CO₂ electroreduction. **National Science Review**, [S.l.], v. 8, n. 7, p. nwaa187, 24 jul. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa187>.

PENG, Luwei; LOU, Wenshuang; LI, Lulu; ZHANG, Yang; LUO, Xi; XU, Nengneng; QIAO, Jinli. Boosting the electrochemical CO₂ reduction performance by Cu₂O/ β -Bi₂O₃ bimetallic heterojunction with the assistance of light. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 330, p. 125372, fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125372>.

PUPPIN, Lara G.; KHALID, Mohd.; DA SILVA, Gelson T.T.; RIBEIRO, Caue; VARELA, Hamilton; LOPES, Osmando F. Electrochemical reduction of CO₂ to formic acid on Bi₂O₂CO₃ /carbon fiber electrodes. **Journal of Materials Research**, [S.l.], v. 35, n. 3, p. 272–280, 14 fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.16>.

REN, Xixi; LIU, Fei; WU, Han; LU, Qi; ZHAO, Jun; LIU, Yuan; ZHANG, Jinfeng; MAO, Jing; WANG, Jiajun; HAN, Xiaopeng; DENG, Yida; HU, Wenbin. Reconstructed Bismuth Oxide through in situ Carbonation by Carbonate-containing Electrolyte for Highly Active Electrocatalytic CO₂ Reduction to Formate. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v. 63, n. 9, p. e202316640, 26 fev. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.202316640>.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, [S.l.], v. 2, n. 2, p. 65–71, 2 jun. 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.

ROMEIRO, Fernanda C.; SILVA, Samuel C.; NOSSOL, Edson; LIMA, Renata C. One step microwave-hydrothermal synthesis of rGO–TiO₂ nanocomposites for enhanced electrochemical oxygen evolution reaction. **New Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 44, n. 17, p. 6825–6832, 2020a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0NJ01475C>.

ROMEIRO, Fernanda C.; SILVA, Samuel C.; NOSSOL, Edson; LIMA, Renata C. One step microwave-hydrothermal synthesis of rGO–TiO₂ nanocomposites for enhanced electrochemical oxygen evolution reaction. **New Journal of Chemistry**, [S.l.], v. 44, n. 17, p. 6825–6832, 2020b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0NJ01475C>.

ROMEIRO, FERNANDA DA COSTA. **CONTROLE DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELETROCATALÍTICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES OBTIDOS POR**

AQUECIMENTO COM MICRO-ONDAS. 2018. 137 f. Universidade Federal de Uberlândia, 2018. .

SÁ, Fernando G.; SILVA, Mariana R.F.; SIERRA, Dayana L.Guzmán; IVANOV, Maxim; TKACH, Alexander; VILARINHO, Paula M.; FERREIRA, Paula. Comparative microwave- and conventional oven-assisted hydrothermal syntheses of BaTiO₃ nanoparticles for improved electroceramics. **Ceramics International**, [S.l.], v. 50, n. 6, p. 9096–9104, mar. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.223>.

SA'ADAH, Fatkhiyatus; SUTANTO, Heri; HADIYANTO, Hadiyanto; HU, Chechia; LIOU, Yu Syuan; NINGSIH, Lely Ayu. Photodegradation and toxicity assessment of doxycycline using metal (Co, Cu, Fe, and Zn) modified Bi₂O₃ thin films. **Ceramics International**, [S.l.], v. 51, n. 24, p. 40850–40863, out. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.310>.

SABOUHANIAN, Negar; LIPKOWSKI, Jacek; CHEN, Aicheng. Unveiling the potential of bismuth-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction . **Industrial Chemistry & Materials**, [S.l.], v. 3, n. 2, p. 131–150, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d4im00126e>.

SCHMIDT, Samara; KUBASKI, Evaldo T.; VOLANTI, Diogo P.; SEQUINEL, Thiago; BEZZON, Vinicius D. N.; TEBCHERANI, Sergio M. Synthesis of acicular α-Bi₂O₃ microcrystals by microwave-assisted hydrothermal method. **Particulate Science and Technology**, [S.l.], v. 37, n. 8, p. 927–931, 17 nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1457108>.

SCHÜTZ, Markus B.; XIAO, Lisong; LEHNEN, Thomas; FISCHER, Thomas; MATHUR, Sanjay. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline binary and ternary metal oxides. **International Materials Reviews**, [S.l.], v. 63, n. 6, p. 341–374, 18 ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1402158>.

SILVA, Cleiton P.M.; SOUZA, Rafael A.C.; MARRENJO, Gonçalves J.; PATRUN, David; POGGERE, Leticia; CANOBRE, Sheila C.; MATHUR, Sanjay; PATROCINIO, Antonio Otavio T.; LOPES, Osmando F. Boosting electrochemical CO₂ to formate conversion via oxygen vacancy-rich 2D SnO₂ gas diffusion electrodes. **Journal of**

Electroanalytical Chemistry, [S.l.], v. 992, p. 119239, set. 2025a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2025.119239>.

SONKUSARE, Vaishali N.; CHAUDHARY, Ratiram Gomaji; BHUSARI, Ganesh S.; RAI, Alok R.; JUNEJA, Harjeet D. Microwave-mediated synthesis, photocatalytic degradation and antibacterial activity of α -Bi₂O₃ microflowers/novel γ -Bi₂O₃ microspindles. **Nano-Structures & Nano-Objects**, [S.l.], v. 13, p. 121–131, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.01.002>.

SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A. LIQUID PHASE SYNTHESIS METHODOLOGIES FOR THE OBTAINMENT OF RARE EARTH-BASED INORGANIC NANOMATERIALS. **Química Nova**, [S.l.], 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150049>.

SUI, Peng-Fei; GAO, Min-Rui; FENG, Renfei; LIU, Subiao; LUO, Jing-Li. Unveiling phase-selective α - and β -Bi₂O₃-derived electrocatalysts for CO₂ electroreduction. **Chem Catalysis**, [S.l.], v. 3, n. 12, p. 100842, dez. 2023a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.checat.2023.100842>.

SUI, Peng-Fei; XU, Chenyu; ZHU, Meng-Nan; LIU, Subiao; LIU, Qingxia; LUO, Jing-Li. Interface-Induced Electrocatalytic Enhancement of CO₂-to-Formate Conversion on Heterostructured Bismuth-Based Catalysts. **Small**, [S.l.], v. 18, n. 1, 16 jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.202105682>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202105682>.

TALUKDAR, Smritirekha; MONTINI, Tiziano. Role of Facets and Morphologies of Different Bismuth-Based Materials for CO₂ Reduction to Fuels. **Materials**, [S.l.], v. 17, n. 13, p. 3077, 22 jun. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma17133077>.

VASS, Ádám; KORMÁNYOS, Attila; KÓSZÓ, Zsófia; ENDRÓDI, Balázs; JANÁKY, Csaba. Anode Catalysts in CO₂ Electrolysis: Challenges and Untapped Opportunities. **ACS Catalysis**, [S.l.], v. 12, n. 2, p. 1037–1051, 21 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04978>.

VERMA, Sumit; KIM, Byoungsu; JHONG, Huei-Ru “Molly”; MA, Sichao; KENIS, Paul J. A. A Gross-Margin Model for Defining Technoeconomic Benchmarks in the

Electroreduction of CO₂. **ChemSusChem**, [S.l.], v. 9, n. 15, p. 1972–1979, 9 ago. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cssc.201600394>.

WAHBA, Mohammed Ahmed; YAKOUT, Saad Mabrouk; ABDEL-MONEM, Yasser Kamal; HAMMOOD, Amira Abdelhafeez Abdelrahman. Simple and Easy Control-Synthesis of Pure α -Bi₂O₃ and Bi₂O₂CO₃: Morphological, Optical and Solar Photon-Energy Photocatalytic Studies. **Chemistry Africa**, [S.l.], v. 7, n. 1, p. 195–207, 15 jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42250-023-00749-6>.

WALSH, Aron; BUCKERIDGE, John; CATLOW, C. Richard A.; JACKSON, Adam J.; KEAL, Thomas W.; MISKUFOVA, Martina; SHERWOOD, Paul; SHEVLIN, Stephen A.; WATKINS, Mathew B.; WOODLEY, Scott M.; SOKOL, Alexey A. Limits to Doping of Wide Band Gap Semiconductors. **Chemistry of Materials**, [S.l.], v. 25, n. 15, p. 2924–2926, 13 ago. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm402237s>.

WANG, Genxiang; CHEN, Junxiang; DING, Yichun; CAI, Pingwei; YI, Luocai; LI, Yan; TU, Chaoyang; HOU, Yang; WEN, Zhenhai; DAI, Liming. Electrocatalysis for CO₂ conversion: from fundamentals to value-added products. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v. 50, n. 8, p. 4993–5061, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D0CS00071J>.

WANG, Hongbo; TANG, Chongyang; SUN, Bo; LIU, Jiangchao; XIA, Yan; LI, Wenqing; JIANG, Changzhong; HE, Dong; XIAO, Xiangheng. In-situ structural evolution of Bi₂O₃ nanoparticle catalysts for CO₂ electroreduction. **International Journal of Extreme Manufacturing**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 035002, 1 set. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2631-7990/ac7a6e>.

WANG, Yanhong; LIU, Mei; CHEN, Wei; MAO, Liqun; SHANGGUAN, Wenfeng. Ag loaded on layered perovskite H₂SrTa₂O₇ to enhance the selectivity of photocatalytic CO₂ reduction with H₂O. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 786, p. 149–154, maio 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.325>.

WEBER, Marcus; RODRIGUEZ, Raul D.; ZAHN, Dietrich R. T.; MEHRING, Michael. γ -Bi₂O₃ – To Be or Not To Be? Comparison of the Sillenite γ -Bi₂O₃ and Isomorphous Sillenite-Type Bi₁₂SiO₂₀. **Inorganic Chemistry**, [S.l.], v. 57, n. 14, p. 8540–8549, 16 jul. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01249>.

WU, Zongdeng; JING, Haiyan; ZHAO, Ying; LU, Keren; LIU, Boyuan; YU, Jia; XIA, Xifeng; LEI, Wu; HAO, Qingli. Grain boundary and interface interaction Co-regulation promotes SnO₂ quantum dots for efficient CO₂ reduction. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 451, p. 138477, jan. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138477>.

XIE, Xin; LI, Guilian; GENG, Shuo. Y doping induced stability of Bi₂O₃ for efficient electrocatalytic reduction of CO₂ to formate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S.l.], v. 13, n. 5, p. 117570, out. 2025a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.117570>.

YANG, Zhongxue; WANG, Hongzhi; BI, Xinze; TAN, Xiaojie; ZHAO, Yuezhu; WANG, Wenhong; ZOU, Yecheng; WANG, Huaiping; NING, Hui; WU, Mingbo. Bimetallic In₂O₃/Bi₂O₃ Catalysts Enable Highly Selective CO₂ Electroreduction to Formate within Ultra-Broad Potential Windows. [S.l.], p. 1–8, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/eem2.12508>.

YANG, Ziyuan; AN, Xiaowei; FENG, Zhongbao; RAMLI, Yusrin; FENG, Changrui; WANG, Peifen; WANG, Junli; LI, Shasha; HAO, Xiaogang; LU, Houfang; ABUDULA, Abuliti; GUAN, Guoqing. Fabrication of indium doped Bi/Bi₂O₃ catalyst for efficiently selective electroreduction of carbon dioxide to formate. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 354, p. 129205, fev. 2025a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129205>.

YE, Runze; TONG, Yun; FENG, Dongmei; CHEN, Pengzuo. A topological chemical transition strategy of bismuth-based materials for high-efficiency electrocatalytic carbon dioxide conversion to formate. **Journal of Materials Chemistry A**, [S.l.], v. 11, n. 9, p. 4691–4702, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D2TA08521F>.

YIN, Huayi; MAO, Xuhui; TANG, Diyong; XIAO, Wei; XING, Luru; ZHU, Hua; WANG, Dihua; SADOWAY, Donald R. Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis. **Energy & Environmental Science**, [S.l.], v. 6, n. 5, p. 1538, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ee24132g>.

YU, Xinge; MARKS, Tobin J.; FACCHETTI, Antonio. Metal oxides for optoelectronic applications. **Nature Materials**, [S.l.], v. 15, n. 4, p. 383–396, 23 abr. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat4599>.

YUAN, Lei; ZENG, Shaojuan; ZHANG, Xiangping; JI, Xiaoyan; ZHANG, Suojiang. Advances and challenges of electrolyzers for large-scale CO₂ electroreduction. **Materials Reports: Energy**, [S.l.], v. 3, n. 1, p. 100177, fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matre.2023.100177>.

ZHANG, Baohua; JIANG, Yin Zhu; GAO, Mingxia; MA, Tianyi; SUN, Wenping; PAN, Hongge. Recent progress on hybrid electrocatalysts for efficient electrochemical CO₂ reduction. **Nano Energy**, [S.l.], v. 80, p. 105504, fev. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105504>.

ZHANG, Gaoxiang; ZHENG, Xiaoli; CUI, Xiaomin; WANG, Jing; LIU, Jiahui; CHEN, Jiafu; XU, Qun. Doping of Vanadium into Bismuth Oxide Nanoparticles for Electrocatalytic CO₂ Reduction. **ACS Applied Nano Materials**, [S.l.], v. 5, n. 10, p. 15465–15472, 28 out. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03503>.

ZHANG, Junying; DANG, Wenqiang; YAN, Xingchen; LI, Min; GAO, Hong; AO, Zhimin. Doping indium in β -Bi₂O₃ to tune the electronic structure and improve the photocatalytic activities: first-principles calculations and experimental investigation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [S.l.], v. 16, n. 42, p. 23476–23482, 30 set. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CP02656J>.

ZHANG, Wenjun; HU, Yi; MA, Lianbo; ZHU, Guoyin; WANG, Yanrong; XUE, Xiaolan; CHEN, Renpeng; YANG, Songyuan; JIN, Zhong. Progress and Perspective of Electrocatalytic CO₂ Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals. **Advanced Science**, [S.l.], v. 5, n. 1, p. 1700275, jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/advs.201700275>.

ZHANG, Ziqi; XU, Jinyun; ZHANG, Yu; ZHAO, Liping; LI, Ming; ZHONG, Guoqiang; ZHAO, Di; LI, Minjing; HU, Xudong; ZHU, Wenju; ZHENG, Chunming; SUN, Xiaohong. Porous metal oxides in the role of electrochemical CO₂ reduction reaction. **Journal of Energy Chemistry**, [S.l.], v. 88, p. 373–398, jan. 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.018>.

ZHAO, Xiaoli; YANG, Lijuan; HAO, Yong; CHENG, Yi; LI, Fei; ZHU, Xinghua; HUANG, Ming. Bismuth-based architectures engineering for Selective CO₂ electroreduction to formate. **Chinese Chemical Letters**, [S.l.], p. 111904, set. 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2025.111904>.