



**LÍVIA CLARA TAVARES LACERDA**

**BULK AND SURFACE THEORETICAL INVESTIGATION OF  
Nb-DOPED  $\delta$ -FeOOH AS A PROMISING BIFUNCTIONAL  
CATALYST**

**LAVRAS - MG  
2020**

**LÍVIA CLARA TAVARES LACERDA**

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO BULK E DA SUPERFÍCIE DA  $\delta$ -FeOOH DOPADA  
COM Nb COMO POTENCIAL CATALISADOR BIFUNCIONAL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de pós-graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutora.

Orientador  
Dr. Teodorico de Castro Ramalho

**LAVRAS - MG  
2020**

**LÍVIA CLARA TAVARES LACERDA**

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO BULK E DA SUPERFÍCIE DA  $\delta$ -FeOOH DOPADA  
COM Nb COMO POTENCIAL CATALISADOR BIFUNCIONAL**

**BULK AND SURFACE THEORETICAL INVESTIGATION OF Nb-DOPED  $\delta$ -FeOOH  
AS A PROMISING BIFUNCTIONAL CATALYST**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de pós-graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 29 de junho de 2020.

Dr. Jonas Leal Neto	UFLA
Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira	UFSCar
Dr. Igor Saulo Santos de Oliveira	UFLA
Dr <sup>a</sup> Daiana Teixeira Mancini	UFLA

Dr. Teodorico de Castro Ramalho  
Orientador

**LAVRAS - MG  
2020**

*A Deus, a minha família, especialmente a meus pais, Sandra e João, e meus irmãos Luma e Lorenzo.*

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

A Deus que me concedeu a vida e me permitiu vivê-la com saúde e fé. É ele quem guiou e guia a minha jornada, e está presente em cada pensamento, cada decisão e cada ação tomada por mim, dando-me sempre muita força e coragem para buscar meus objetivos e enfrentar as dificuldades.

Aos meus pais, Sandra e João, e meus irmãos, Luma e Lorenzo, que sempre acreditaram em minha capacidade e não mediram esforços para me ajudar a enfrentar os obstáculos. Sem vocês essa conquista não seria possível. Amo muito vocês.

A toda minha família, pelo apoio e incentivo.

Ao Fernando por estar sempre ao meu lado, me estimulando a seguir em frente buscando sempre o caminho do bem e da paz. Você além de companheiro de vida e amigo, é inspiração pessoal e profissional pra mim. E aos meus queridos Fernanda e Ryan por encherem os meus dias de alegria e carinho.

Aos meus amigos queridos, que compreenderam minha ausência em tantos momentos. Cada um de vocês teve um papel especial e fundamental em minha caminhada.

Aos colegas do grupo de Química Computacional, por tornarem os dias de trabalho mais leves e felizes. Especialmente pelas conversas no horário do café, das quais eu já sinto muitas saudades.

A minha companheira de trabalho e amiga Maíra por compartilhar comigo sua jornada e participar da minha, com tanta expressão. Aprendemos muito uma com a outra, e com certeza, crescemos muito juntas.

Ao Stephen Jones e a Ingrid Prandi por me ensinarem, diante de suas palavras e atitudes, que construir e compartilhar o conhecimento é nossa missão e que cumprir essa missão pode uma experiência fascinante capaz de dar significado a nossa existência.

Ao Prof. Dr. Teodorico, pela orientação e principalmente pelos ensinamentos, compartilhados sempre com muita paciência, humildade e profissionalismo. Você será sempre um exemplo de coragem e dedicação em todos os momentos da minha carreira.

Ao Prof. Dr. Igor Saulo pela colaboração. Por se disponibilizar a partilhar conosco seus conhecimentos e experiências. Seus ensinamentos foram fundamentais para que este trabalho fosse realizado.

Ao Departamento de Química (DQI), a Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Grupo de química Computacional, por me darem oportunidade de contribuir para a construção do conhecimento científico, além de me possibilitar crescimento profissional e pessoal.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) ou Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG).

*“Não só isso, mas também nos gloriamos nas tribulações, porque sabemos que a tribulação produz a perseverança, a perseverança, um caráter. E, a esperança não nos decepciona, porque Deus derramou seu amor em nossos corações por meio do Espírito Santo, que nos deu.”*

Romanos 5: 3-5

## RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores bifuncionais tem despertado o interesse dos pesquisadores nos últimos anos. A utilização desses materiais pode modificar os mecanismos de vários processos industriais, aperfeiçoando a produção de insumos de grande importância. Estudos recentes buscam por materiais constituídos de metais de transição abundantes na Terra, para substituir os baseados em metais nobres. Neste trabalho, investigou-se, por meio de cálculos computacionais de sistemas periódicos, as propriedades da ferroxita ( $\delta$ -FeOOH) pura e dopada com nióbio (Nb) abordando, especialmente, as características responsáveis pela atividade bifuncional destes catalisadores. Foram realizados cálculos de *bulk* e de superfície dos materiais, baseando-se na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e empregando-se a abordagem *Projektor Augmented Wave (PAW)*. A estrutura da  $\delta$ -FeOOH foi otimizada considerando-se os efeitos das interações de van der Waals, (vdW) na energia total do cálculo da DFT, e a correção de Hubbard (DFT+U). Os parâmetros estruturais calculados possuem boa concordância com dados experimentais. Determinou-se o valor de U para o átomo de ferro na estrutura da  $\delta$ -FeOOH, grandeza ainda não descrita na literatura. A utilização de U= 4,9 eV forneceu resultados com maior proximidade ao valor experimental de *band gap* da  $\delta$ -FeOOH, igual a 2,2 eV. Os resultados também mostraram que a formação do *bulk* do oxihidróxido dopado com Nb é termodinamicamente estável e que a inserção do dopante leva formação de interações de vdW mais fortes entre as camadas do *bulk* da  $\delta$ -FeOOH, o que pode aumentar a estabilidade térmica do catalisador. Além disso, características que levam ao aprimoramento da atividade bifuncional e de outras propriedades catalíticas da ferroxita, como resultado da dopagem com Nb, foram evidenciadas. A incorporação do átomo de Nb, no modelo de superfície mais estável da  $\delta$ -FeOOH, mostrou-se ainda mais favorável do que no *bulk*, sugerindo que novos sítios ativos superficiais podem ser formados com a dopagem. Os resultados do estudo das propriedades estruturais e eletrônicas da superfície da  $\delta$ -FeOOH dopada indicaram que a presença do Nb aumenta a acidez de Brønsted e origina novos sítios ácidos de Lewis na superfície do catalisador, os quais podem elevar a eficiência bifuncional do material.

**Palavras-chave:** DFT, Catálise heterogênea, ferroxita, nióbio, delta-FeOOH

## ABSTRACT

The development of bifunctional catalysts has drawn the attention of researchers in recent years. The use of these materials can transform the mechanisms of various industrial processes, improving the production of inputs of great importance. Recent studies look for the highly efficient materials, constituting of abundant transition metals, to replace the noble metal-based ones. In this work was investigated the properties of ferroxhyte ( $\delta$ -FeOOH), pure and doped with niobium, Nb, through computational calculations of periodic systems, especially addressing the characteristics responsible for the bifunctional activity of these catalysts. Bulk and surface of materials calculations based on the Density Functional Theory, DFT, were performed, also using the Projector Augmented Wave approach, PAW. The  $\delta$ -FeOOH structure was optimized considering the effects of van der Waals interactions, vdW, on the total energy of the DFT calculation, and the Hubbard correction, DFT+U. The calculated structural parameters are in good agreement with experimental data. The value of U for the iron atom in the structure of  $\delta$ -FeOOH, was determined for the first time, in this study. The use of  $U = 4.9\text{eV}$  provided results with greater proximity to the experimental value of  $\delta$ -FeOOH band gap (2.2 eV). The results also showed that the formation the Nb-doped bulk oxyhydroxide is thermodynamically stable and that the insertion of the dopant leads to the formation of stronger vdW interactions between the layers of the  $\delta$ -FeOOH bulk, which can increase the thermal stability of the catalyst. In addition, characteristics that lead to the improvement of the bifunctional activity and other catalytic properties of ferroxhyte as a result of doping with Nb were evidenced. The Nb incorporation in the more stable surface model of  $\delta$ -FeOOH was even more favorable than in bulk, suggesting that new surface active sites can be formed with doping. The results of the structural and electronic properties study of the doped  $\delta$ -FeOOH surface, indicated that the presence of Nb increases Brønsted acidity and create new Lewis acid sites on the catalyst surface, which can enhance the bifunctional efficiency of the material.

**Keywords:** DFT, Heterogeneous Catalysis, ferroxhyte, niobium, delta-FeOOH

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 1. Estrutura dos principais óxidos e oxihidróxidos de ferro.....	20
Figura 2. Rede cristalina da ferroxita .....	22
Figura 3. Representação da célula unitária cúbica de corpo centrado e correspondente Zona de Brillouin.....	36

### SEGUNDA PARTE

### ARTIGO

Figure 1. Graphs of the band gap variation as a function of U, for U values between (a) 1.1 and 5.1 eV; (b) 4.1 and 5.1 eV .....	67
Figure 2. Representation of the structure of the systems (a) $\delta$ -FeOOH (b) Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37% and (c) Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8%. The colors of the atoms represented here are used as a pattern in all figures in this work .....	69
Figure 3. Density of States (DOS) calculated considering the spin density for (a) $\delta$ -FeOOH (b) Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37% (c) Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8%. The Fermi Level (energy = zero) is indicated by the dashed line .....	72
Figure 4. Representation of the optimized structures of the surfaces (a) (0 0 1), (b) (0 1 0) and (c) (1 0 0).....	75
Figure 5. 2D graphic illustration of the charge densities calculated for models (a) (0 0 1) and (b) (0 0 1) <sub>Nb</sub> . The colors red and blue indicate, in this order, high and low charge density. (c) Representation of the location of the viewing plane of charge density in the slab cell.....	77
Figure S1. Variation of total energy, in eV, per unit cell, depending on the increase in the number of k-points, for methods (a) DFT; (b) DFT+U (U = 4 eV).....	83
Figure S2. Surface energy as a function of slab thickness (1 0 0), (0 1 0) and (0 0 1).....	84

Figure S3. DOS calculated for  $\delta$ -FeOOH, represented in spin-up and spin-down bands, by using U equal to (a) 1.1eV, (b) 2.1eV, (c) 3.1eV, (d) 4.1eV and (e) 5.1eV. The Fermi Level (energy = zero) is indicated by the dashed line ..... 85

Figure S4. DOS calculated for  $\delta$ -FeOOH, represented in spin-up and spin-down bands, by using U equal to (a) 4.3eV, (b) 4.5eV, (c) 4.7eV, (d) 4.9eV and (e) 5.1eV. The Fermi Level (energy = zero) is indicated by the dashed line ..... 86

## LISTA DE TABELA

### PRIMEIRA PARTE

Tabela 1. Sistemas cristalinos e células unitárias .....	33
--	----

### SEGUNDA PARTE

#### ARTIGO

Table 1. Network parameters and binding distances, in Å, calculated for $\delta$ -FeOOH trigonal unit cell .....	68
Table 2. Network parameters and binding distances, in Å, calculated for $\delta$ -FeOOH supercell and doped systems.....	71
Table 3. Surface formation energies and coordination of superficial Fe atoms of $\delta$ -FeOOH in different cleavage planes .....	74

## LISTA DE SIGLAS

$\delta$ -FeOOH	Ferroxita
FeOOH	Oxihidróxidos de ferro
AGLs	Ácidos Graxos Livres
HDLs	Hidróxidos Duplos lamelares
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de nióbio
HER	Reação de Evolução de Hidrogênio
OER	Reação de Evolução de Oxigênio
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita
$\alpha$ -FeOOH	Goetita
hcp	Empacotamento Hexagonal Compacto
ccp	Empacotamento Cúbico Compacto
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )
CO	Monóxido de carbono
H <sub>2</sub>	Hidrogênio molecular
POAs	Processos Oxidativos Avançados
DRX	Difratometria de Raios X
$\beta$ -FeOOH	Akaganéita
PMMA	Polimetilmetacrilato
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
TMFx	Tetravalent Manganese Feroxyhyte
HF	<i>Hartree-Fock</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
ZB	Zona de Brillouin
DOS	Densidade dos Estados
XC	Funcional de correlação e troca

LDA	Aproximação da Densidade Local
LSDA	<i>Local Spin Density Approximation</i>
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
PBE	Funcional Perdew, Burke e Erzenhof
SCEMs	<i>Strongly correlated electron materials;</i>
vdW	van der Waals
U	Parâmetro de Hubbard
VASP	<i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i>
TS	Tkatchenko e Scheffler
PAW	<i>Projektor Augmented-wave</i>
PW	<i>plane wave</i>
KS	Kohn-Sham
PS	Método dos pseudopotencias
AW	<i>Augmented Waves</i>
AE	<i>all electron</i>

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
2.1	Catalisadores Bifuncionais e principais aplicações .....	17
2.2	Óxidos e oxihidróxidos de Ferro .....	19
2.3	Ferroxita ( $\delta$ -FeOOH) .....	22
2.3.1	Propriedades magnéticas e aplicações .....	23
2.3.2	Propriedades termodinâmicas e aplicações .....	24
2.3.3	Propriedades catalíticas e aplicações .....	24
2.3.4	Características bifuncionais da ferroxita .....	25
2.3.5	Catalisadores a base de $\delta$ -FeOOH modificadas .....	27
2.4	Química computacional aplicada ao estudo e desenvolvimento de catalisadores ...	28
2.5	Fundamentação teórica e metodologia de cálculo .....	30
2.5.1	Química computacional aplicada ao estudo de sólidos .....	32
2.5.1.1	Teorema de Bloch .....	33
2.5.1.2	Rede Recíproca e Zona de Brillouin .....	34
2.5.1.3	Densidade dos Estados - DOS .....	36
2.5.2	Teoria do Funcional de Densidade - DFT .....	37
2.5.2.1	Aproximações para o termo de troca e correlação .....	39
2.5.3	Correção de Hubbard – DFT+U .....	41
2.5.4	Correção de van der Waals .....	44
2.5.5	Método dos Pseudopotenciais e PAW ( <i>Projektor Augmented-wave</i> ) .....	45
2.5.6	Programa VASP .....	46

<b>3</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>48</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>50</b>
	<b>SEGUNDA PARTE .....</b>	<b>57</b>
	<b>ARTIGO: BULK AND SURFACE THEORETICAL INVESTIGATION OF Nb-DOPED <math>\delta</math>-FeOOH AS A PROMISING BIFUNCTIONAL CATALYST .....</b>	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de catalisadores bifuncionais tem contribuído significativamente para o aprimoramento de diversos processos industriais de grande importância atualmente, como a síntese e conversão de compostos orgânicos, remediações ambientais, produção de biocombustíveis e de outras formas de energia limpa.

A característica comum entre estes processos é que eles requerem transformações químicas complexas, que ocorrem por meio de várias etapas. Cada etapa, necessita de condições reacionais diferentes e catalisadores com propriedades específicas, o que leva a procedimentos complicados e caros. Posto isto, os catalisadores bifuncionais apresentam uma alternativa poderosa, pois possuem diferentes tipos de sítios ativos em sua superfície, os quais promovem mecanismos reacionais distintos que podem ocorrer de forma sequencial ou simultânea, em um único meio reacional, minimizando a energia consumida, o tempo e o custo (WANG *et al.*, 2020).

A literatura de catalisadores bifuncionais é menos abrangente do que outros catalisadores. A tendência é que catalisadores de baixo custo, especialmente constituídos de metais de transição abundantes na Terra, sejam desenvolvidos para substituir os baseados em metais nobres (WANG *et al.*, 2020).

Neste seguimento, os oxihidróxidos de ferro (FeOOH) têm sido explorados como catalisadores bifuncionais, baratos e facilmente sintetizados, especialmente utilizados na síntese e conversão de compostos orgânicos. A atividade bifuncional desta classe de compostos de ferro é atribuída aos grupos superficiais Fe-OH e suas bases conjugadas Fe-O<sup>-</sup> que atuam como ácido e base de Brønsted, respectivamente. Dentre os polimorfos dos oxihidróxidos de ferro, a ferroxita,  $\delta$ -FeOOH, se destaca pela alta área superficial, que pode chegar até 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, e pela grande quantidade de grupos hidroxilas presentes em sua superfície. Além disso, as propriedades magnéticas e semicondutoras, desta fase de oxihidróxido, a torna particularmente interessante para aplicações catalíticas (VERNEKAR; JAGADEESAN, 2015; CHEN *et al.*, 2014).

O desempenho da ferroxita como catalisador bifuncional é considerado como um dos melhores para a produção de hidrogênio a partir da separação eletrolítica da molécula de água. Neste contexto, a característica bifuncional integra a atividade do catalisador nas reações que

ocorrem tanto no ânodo quanto no cátodo dos processos eletrolíticos, melhorando o desempenho do sistema e reduzindo do custo total (LIU *et al.*, 2018).

Entretanto, o baixo caráter ácido da  $\delta$ -FeOOH limita sua utilização em reações multicatalíticas. Assim, modificações realizadas por meio da substituição do átomo de ferro, Fe, por outros metais, podem ser uma alternativa para aperfeiçoar as propriedades bifuncionais deste material (ZHANG *et al.*, 2019).

Alguns estudos mostram que a dopagem com nióbio, Nb, pode acarretar alterações significativas nas propriedades catalíticas de óxidos de ferro. Oliveira e colaboradores verificaram que a modificação da hematita com Nb aumenta a acidez superficial do catalisador (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Catalisadores a base de  $\delta$ -FeOOH modificadas com Nb já foram sintetizados e mostraram-se ativos para degradação fotocatalítica de contaminantes orgânicos e para conversão da anilina em azobenzeno (SILVA, 2013; LIMA *et al.*, 2020).

Diante do disposto, considera-se promissor o estudo da  $\delta$ -FeOOH modificada com Nb, como catalisador bifuncional. Investigações sobre este material tornam-se ainda mais relevantes ao considerar-se que, apesar do grande potencial dos compostos a base de  $\delta$ -FeOOH para várias aplicações catalíticas, informações detalhadas sobre suas características na literatura, são restritas. Muitas destas características são difíceis de obter experimentalmente, dependendo, por vezes, de técnicas avançadas. A modelagem e simulação computacional de sistemas periódicos tem sido uma aliada neste sentido, pois os cálculos teóricos permitem obter a estrutura e a energia de sistemas sólidos, e então, definir uma infinidade de propriedades de grande importância na química (LACERDA *et al.*, 2016).

Posto isso, este trabalho teve como objetivo investigar, por meio de simulações computacionais de sistemas periódicos, a estabilidade, a estrutura, e as características eletrônicas do *bulk* e da superfície da  $\delta$ -FeOOH pura e dopada com Nb, com foco nas propriedades catalíticas, especialmente aquelas que contribuem para a atividade bifuncional, buscando colaborar com o *design* e desenvolvimento de catalisadores desta classe.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Catalisadores Bifuncionais e principais aplicações

O desenvolvimento de processos catalíticos para a síntese e conversão de compostos orgânicos foi o primeiro campo da catálise a utilizar e salientar o conceito de catalisadores bifuncionais. No âmbito desta área da indústria e da ciência, processos complexos de transformações químicas requerem várias etapas reacionais. Cada uma delas, necessita de um tipo de solvente, de reagente, de catalisador, e um determinado tempo e energia, para ocorrer. Os custos de vários destes processos podem ser reduzidos se as mudanças estruturais foram realizadas utilizando condições compatíveis, em um único meio reacional (NOPE *et al.*, 2018).

Os processos que envolvem várias transformações catalíticas em um único sistema reacional são chamados de *one-pot*. Nesta situação, reações multicatalíticas podem ser realizadas utilizando-se uma mistura de catalisadores que operam concomitantemente. Entretanto, as dificuldades de alinhar as condições ideais e eliminar as interações negativas entre os catalisadores limitam a utilização da metodologia. É neste contexto que os catalisadores bifuncionais ganham destaque (MOTOKURA, 2017).

Um catalisador bifuncional apresenta diferentes tipos de sítios ativos em sua superfície, os quais promovem mecanismos reacionais distintos que podem ocorrer de forma sequencial ou simultânea. Estes sítios ativos, ao atuar cooperativamente, conduzem a uma atividade única, de modo a minimizar a energia consumida, o tempo e o custo de diversos processos industriais importantes (BARBARO *et al.*, 2012). Os catalisadores bifuncionais heterogêneos revolucionaram a tecnologia de reações *one-pot* em síntese orgânica, e aos poucos os benefícios de sua utilização se estenderam para várias outras áreas da químicas (ZHANG *et al.*, 2020).

Para constatar o notável papel dos catalisadores bifuncionais para a síntese e conversão de compostos orgânicos, pode-se considerar o importante processo industrial de produção de ácido acrílico a partir do excesso de glicerol gerado na fabricação de biodiesel (YUN *et al.*, 2015). Atualmente, o ácido acrílico é obtido pela oxidação do propileno, uma olefina derivada do petróleo. A reação alternativa envolve a desidratação de glicerol em acroleína, seguida da oxidação seletiva da acroleína em ácido acrílico. A primeira etapa ocorre na presença de sítios ácidos e a segunda

necessita de sítios básicos para ocorrer. Em geral, utiliza-se uma mistura de catalisadores para conseguir chegar ao produto final. No entanto, a seletividade destes catalisadores ao ácido acrílico ainda é baixa (DELEPLANQUE; DUBOIS; UEDA, 2010). Catalisadores bifuncionais ácido-base são largamente estudados para promover a conversão direta de glicerol em ácido acrílico, processo chamado de desidratação oxidativa do glicerol (LACERDA *et al.*, 2016).

Outra importante aplicação dos catalisadores bifuncionais dentro da indústria de síntese orgânica é produção de insumos químicos de valor agregado a partir do gás de síntese, *syngas*. Neste contexto, catalisadores bifuncionais a base de óxidos de ferro e zeólitas permitem a conversão direta de gás de síntese em produtos químicos como olefinas e aromáticos (KASIPANDI; BAE, 2019; MARTINEZ-VARGAS *et al.*, 2019; WEBER *et al.*, 2020).

Outros processos como remediações ambientais e a produção de biocombustíveis e de produtos químicos de valor agregado a partir de recursos biorrenováveis, também demandam a utilização de catalisadores bifuncionais (MELERO *et al.*, 2017). A produção de biodiesel envolve a transesterificação de triglicerídeos de cadeia longa, associada a esterificação de ácidos graxos livres (AGL), a qual ocorre em menor proporção. Quando a matéria-prima consiste de óleos não comestíveis, as etapas de esterificação se tornam mais necessárias, devido à grande quantidade de AGL na composição desses insumos. Os óleos não comestíveis estão sendo utilizados em substituição a insumos alimentares, diminuindo o problema social da rivalidade entre alimento e combustível (ZHANG *et al.*, 2019).

A transesterificação de triglicerídeos é catalisada, principalmente, por base e ocorre após a esterificação de AGL, que por sua vez, é catalisada por ácido. Catalisadores bifuncionais ácido-base são ideais para propiciar reações simultâneas de transesterificação e esterificação *one-pot*. As hidrotalcitas, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) de fórmula geral  $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A_{x/n})^{n-} \cdot yH_2O$ , tem fornecido alto rendimento como catalisadores bifuncionais para produção de biodiesel. Muitos HDLs utilizam a combinações dos metais Mg e Al para modelar a distribuição dos sítios ácido-base dos materiais (CANTRELL *et al.*, 2005).

Catalisadores bifuncionais ácidos de Lewis-Brønsted também são interessantes para a produção de biodiesel, pois os sítios ácidos de Brønsted são altamente ativos na esterificação dos ácidos carboxílicos, enquanto os ácidos de Lewis podem contribuir com transesterificação. Estas características são, em alguns casos, conseguidas com a utilização de óxidos mistos de metais de

transição. Entre eles, podemos destacar as séries  $WO_x/ZrO_2$  e as peneiras moleculares modificadas com  $Nb_2O_5$  (DOS SANTOS et al., 2015; SILVA et al., 2017).

Estudos visando o aperfeiçoamento de importantes processos de produção e armazenamento energias limpas como, a produção de hidrogênio por separação eletroquímica de água, também apostam na utilização de catalisadores bifuncionais. Neste caso, a ideia é integrar as vantagens de eletrocatalisadores ativos na HER (Reação de Evolução de Hidrogênio) e OER (Reação de Evolução de Oxigênio), para projetar e construir materiais eficientes tanto no ânodo e quanto no cátodo da reação eletroquímica de divisão de água. Os benefícios vão desde o melhorando e desempenho do sistema até a redução do custo total (HSIEH et al., 2020; KUANG; WANG et al., 2017; WANG et al., 2020).

Catalisadores sólidos bifuncionais podem abrir as portas para transformar os vários processos catalíticos, possibilitando a engenharia de reações *one-pot*. A tendência é que os novos catalisadores sejam de baixo custo, especialmente constituídos de metais de transição abundantes na Terra, para substituir os baseados em metais nobres. Uma variedade de compostos à base de metais de transição abundantes na terra, incluindo sulfetos, fosfatos, óxidos ou hidróxidos de metais de transição, nitretos, carbonetos e compostos dopados com múltiplos elementos, têm sido amplamente explorada como catalisadores bifuncionais (WAN et al., 2020). Neste sentido, estudar os óxidos e oxihidróxidos de ferro puros e modificados consiste em um caminho promissor na busca pelo desenvolvimento de catalisadores bifuncionais.

## 2.2 Óxidos e oxihidróxidos de Ferro

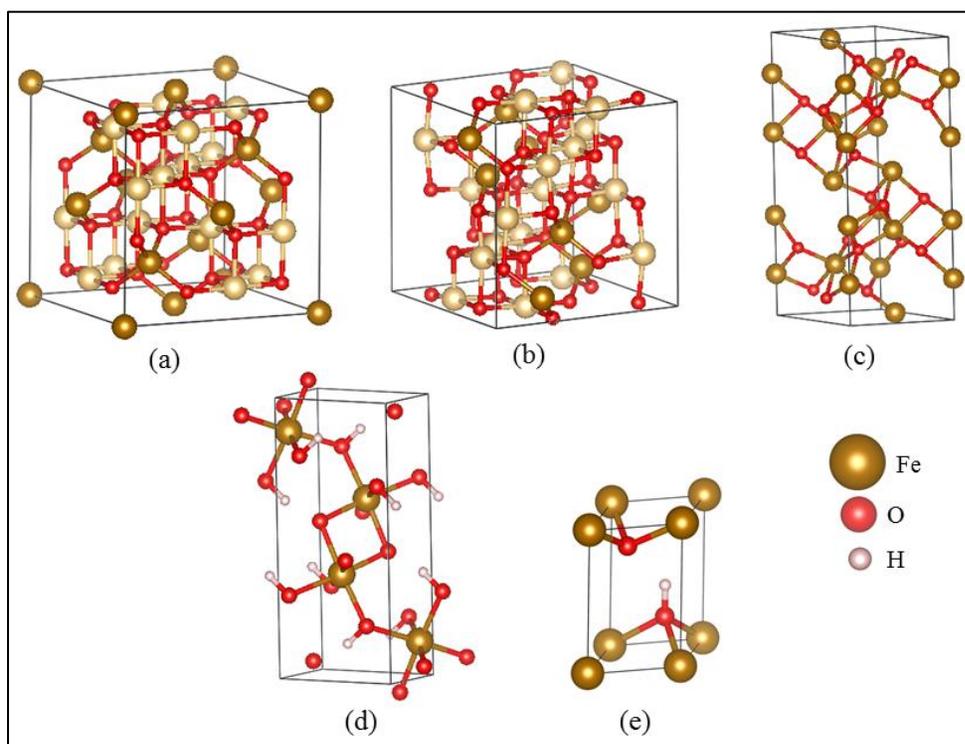
Os óxidos de ferro são materiais de ocorrência natural e estão em abundância na crosta terrestre. Estes óxidos possuem uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, as quais permitem sua aplicação em várias áreas (ZHAO et al., 2009). Entre os diferentes tipos de óxidos de ferro, os mais comuns incluem a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), e os oxihidróxidos, goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e ferroxita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ).

A diversidade de compostos presentes nesta classe de materiais ocorre, principalmente, devido aos diferentes estados de oxidação que os íons ferro podem assumir. Os óxidos de ferro

diferem-se também pela composição e, sobretudo pela estrutura. De modo geral, o ferro está presente no estado de oxidação trivalente, no entanto alguns óxidos de ferro, como a magnetita, possuem tanto o íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) quanto o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A unidade estrutural básica dos óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  é um octaedro no qual cada átomo de ferro está rodeado por 6 átomos de oxigênio ou por uma combinação de O e OH. Assim, as diferentes fases diferem-se pela organização dos átomos no grupo  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ , que pode ocorrer em um arranjo hexagonal compacto (hcp), como a goethita e a hematita, ou cúbico compacto (ccp), como a magnetita (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). A estrutura dos principais óxidos e oxihidróxidos de ferro podem ser vistas na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura dos principais óxidos e oxihidróxidos de ferro.



Legenda: Estrutura da (a) magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), (b) maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), (c) hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), (d) goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), e (e) ferroxita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ). As bolas e os traços representam átomos e ligações, respectivamente.

Fonte: Adaptada de (PIRES *et al.*, 2017).

Os óxidos de ferro são muito utilizados na indústria como pigmentos, agentes anticorrosivos, polidores para vidros, entre outros. Destacam-se também, em aplicação e em áreas tecnológicas importantes, como na produção de dispositivos eletromagnéticos, e no desenvolvimento de catalisadores e adsorventes (ASSA *et al.*, 2016).

A ampla disponibilidade natural, estabilidade, baixo custo e elevada resistência à corrosão desses materiais tem assegurado seu emprego como catalisador industrial nos últimos anos (PRADHAN; PARIDA, 2012). Sua atividade e seletividade não dependem apenas da composição, mas também são fortemente dependentes da estrutura, da morfologia e do tamanho e forma das partículas.

Os óxidos de ferro estão presentes em reações de decomposição e reforma de compostos orgânicos envolvendo diversas finalidades. Uma delas é a produção do hidrogênio como combustível ambientalmente limpo, que ocorre a partir da reforma catalítica de hidrocarbonetos e álcoois (ACHA *et al.*, 2014; DOLGYKH *et al.*, 2015). Outra aplicação importante consiste na degradação de poluentes orgânicos presentes em águas residuais. Este processo, ocorre por meio da geração de radicais hidroxilas, espécies altamente oxidantes, capazes de provocar a mineralização da matéria orgânica a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água e íons inorgânicos. São os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs) que incluem as reações do tipo Fenton (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012) e a Fotocatálise (PANG *et al.*, 2016).

Além da degradação de poluentes, fotocatalisadores a base de óxidos de ferro também são utilizados para a síntese e transformação de diversos compostos orgânicos por meio de oxidação, desidrogenação, isomerização e outros processos químicos (ZHOU; HE; HUANG, 2013). Um dos mais importantes é a síntese de Fischer-Tropsch, método catalítico utilizado para a produção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, uma mistura de CO e H<sub>2</sub> (LIU *et al.*, 2015).

De uma forma geral, os estudos acerca das propriedades dos óxidos de ferro, encontrados na literatura, são inúmeros. No entanto, alguns materiais desta classe, como a ferroxita ( $\delta$ -FeOOH), recebem menores atenções, apesar de apresentar propriedades interessantes para aplicações tecnológicas e catalíticas.

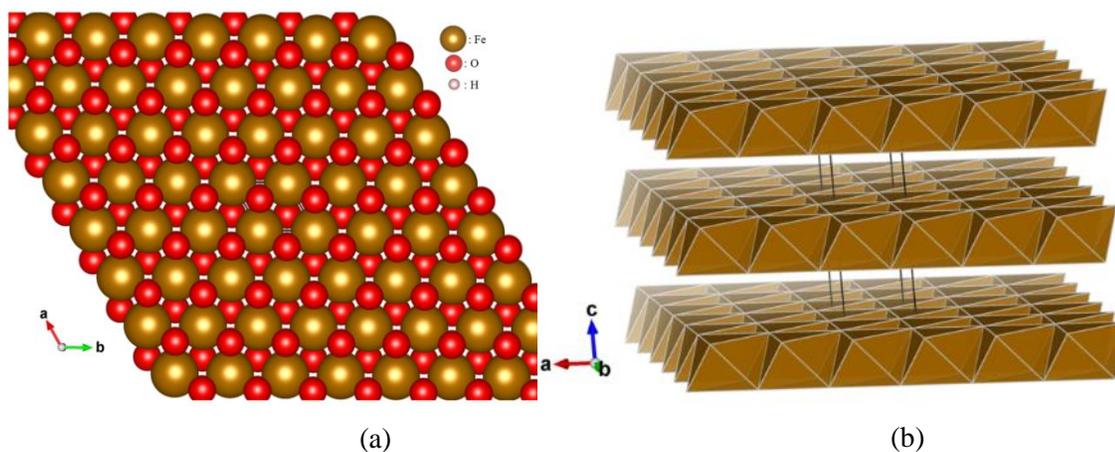
### 2.3 Ferroxita ( $\delta$ -FeOOH)

O mineral  $\delta$ '-FeOOH é um oxihidróxido de ferro raro, de ocorrência natural, cujo o nome é ferroxita, do inglês *feroxyhyte* ou *feroxyhite*, como também é conhecido. Caracteriza-se por um grão fino, de coloração avermelhada e baixa cristalinidade, no entanto, amostras mais cristalinas podem ser sintetizadas em laboratórios. A forma sintética,  $\delta$ -FeOOH, também é chamada de ferroxita por muitos autores (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Um debate sobre a natureza exata da estrutura cristalina da ferroxita é encontrado na literatura. Os padrões de DRX (Difratometria de Raios X) da  $\delta$ '-FeOOH e da  $\delta$ -FeOOH mostram diferenças dependendo da origem do material e da rota de síntese (CARLSON; SCHWERTMANN, 1980).

Devido à pouca cristalinidade, um modelo estrutural exato para ferroxita é de difícil elaboração. Em geral, a descrição encontrada na literatura para sua estrutura é baseada em uma rede hexagonal compacta (Figura 2), semelhante à da hematita (PATRAT et al., 1983). Drits et al. (1993) propuseram um modelo cristalino para a  $\delta$ -FeOOH com coordenadas atômicas bem definidas, em que uma célula menor é descrita como trigonal (com grupo espacial P3ml,  $a = 0,295$  nm e  $c = 0,456$  nm) e a rede é constituída por camadas hexagonais aniônicas, nas quais os átomos de ferro ocupam metade dos interstícios octaédricos.

Figura 2 – Rede cristalina da ferroxita.



Legenda: Estrutura cristalina da ferroxita representada como (a) rede hexagonal compacta (hcp) e (b) camadas formadas por octaedros com bordas compartilhadas.

Fonte: Do autor.

As propriedades peculiares da ferroxita permitem sua aplicação em várias áreas, principalmente, por ser um material magnético, com estrutura compostas por camadas, alta área superficial específica e uma grande quantidade de grupos hidroxilas em sua superfície. Além disso, possui comportamento semicondutor com intervalo de banda bem definido, igual a 2,2 eV (CHEN *et al.*, 2014; PEREIRA *et al.*, 2011).

### 2.3.1 Propriedades magnéticas e aplicações

Koch *et al.* (1995) investigaram as propriedades magnéticas da ferroxita e determinaram um comportamento ferromagnético para esta fase. Viram também que esta característica é fortemente dependente do tamanho das partículas. A presença de dois sítios octaédricos ocupados de forma desigual na estrutura deste material, induz a uma magnetização espontânea e significativa a temperatura ambiente, o que o torna especial por ser o único oxihidróxido de ferro que exhibe este perfil.

Por apresentar ferromagnetismo a temperatura ambiente e pelo seu comportamento semicondutor, a  $\delta$ -FeOOH consiste em um material promissor para construção de dispositivos spintrônicos. Estes dispositivos são utilizados, principalmente, no desenvolvimento de tecnologias computacionais, sobretudo em processadores para futuros computadores quânticos. Chen *et al.* (2014) produziram nanofolhas ultrafinas de  $\delta$ -FeOOH como um novo material para essa aplicação, podendo oferecer vantagens quando comparado a tecnologias já estudadas, como o grafeno e outros materiais, que por sua vez, não apresentam magnetização intrínseca.

As propriedades magnéticas da  $\delta$ -FeOOH também permitem sua aplicação em áreas medicinais (LI *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020). Neste contexto, materiais híbridos orgânico/inorgânico têm sido investigados principalmente devido a sua biocompatibilidade. Correa *et al.* (2016) sintetizaram e estudaram, por meio de técnicas experimentais e computacionais, as propriedades de nanocompósitos híbridos de Polimetilmetacrilato (PMMA) e  $\delta$ -FeOOH visando aplicações biomédicas futuras (CORREA *et al.*, 2015).

O comportamento magnético da  $\delta$ -FeOOH também foi estudado utilizando cálculos computacionais. Com o objetivo de entender as propriedades das nanofolhas ultrafinas de  $\delta$ -

FeOOH, Khan et al. (2017) estudaram as propriedades da mono, bi e tricamada da ferroxita, utilizando-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Com base nos resultados, os autores relataram que a natureza magnética, a magnetização e os valores de intervalo de banda dependem fortemente da quantidade de camadas do material e, portanto, da espessura do filme.

### 2.3.2 Propriedades termodinâmicas e aplicações

As propriedades termodinâmicas da ferroxita foram estudadas por Majzalan et al. (2008). Neste estudo, as entalpias de formação, medidas por calorimetria em solução ácida, e a entropia dessa fase, foram relatadas pela primeira vez. A Energia padrão de Gibbs calculada foi igual a  $478,1 \pm 2,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

A ferroxita é considerada como uma fase metaestável em relação a goethita e a hematita, no entanto sua estabilidade, frente a outros óxihidróxidos de ferro, como lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) e a akaganéita ( $\beta$ -FeOOH), ainda é interessante, especialmente em nanoescala. Alguns autores mostraram que a área superficial de nanomateriais está relacionada à sua estabilidade, uma vez que a energia da superfície fornece uma contribuição significativa para energia global (MAZEINA; NAVROTSKY, 2007; PITCHER *et al.*, 2005). Essa contribuição pode ser suficiente para inverter a estabilidade termodinâmica, fazendo com que a fase metaestável torna-se estável em escalas nanométricas.

### 2.3.3 Propriedades catalíticas e aplicações

A ferroxita sintética possui área superficial que varia de 20 - 300  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , dependendo do tamanho dos cristais. Outra característica superficial interessante, é que este material exibe porosidade interpartículas, isto é, micro ou mesoporos, em forma de fenda, entre os cristais do tipo “plate” (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Estes dois aspectos, aliados a presença dos grupos hidroxilas superficiais, permitem a utilização desse material como adsorvente seletivo, principalmente para remoção de íons tóxicos de águas residuais (SIMEONIDIS *et al.*, 2019). Os oxihidróxidos de ferro,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ -FeOOH, foram estudados como adsorvente utilizados na remoção

de Cr (VI). A eficiência do polimorfo  $\delta$ -FeOOH, neste estudo, foi de 84% (WU; LU; DING; LI *et al.*, 2016).

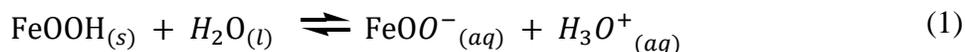
A ferroxita também tem sido aplicada para a remoção e degradação de poluentes orgânicos em água (TAVARES *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019). Pinto *et al.* (2012) estudaram a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e oxidação do corante azul de metileno e índigo-carmim utilizando o catalisador  $\delta$ -FeOOH. Os autores consideraram diversas vantagens deste material na catálise heterogênea. Dentre elas, pode-se destacar a área superficial elevada e as propriedades magnéticas.

Pereira *et al.* (2011) utilizaram a ferroxita como um fotocatalisador na produção de hidrogênio a partir da água. Sua atividade fotocatalítica foi justificada, principalmente, por suas propriedades eletrônicas. A  $\delta$ -FeOOH possui um intervalo de banda igual a 2,2 eV, considerado pequeno o suficiente para absorver luz visível e grande o bastante para promover a quebra da molécula de água. Recentemente Hu e colaboradores estudaram as fases de oxihidróxidos de ferro como catalisadores em reações de evolução de oxigênio (OER). A fase mista  $\beta/\delta$ -FeOOH exibiu excepcional atividade e estabilidade para a OER com excelente estabilidade e durabilidade ao longo prazo (HU *et al.*, 2019).

Ao conhecer o histórico da ferroxita, bem como dos óxidos e oxihidróxidos de ferro, na literatura da catálise heterogênea, percebe-se o forte emprego destes materiais, especialmente como adsorventes, fotocatalisadores e catalisadores do tipo fenton. Entretanto, estudos recentes apontam uma nova perspectiva de utilização dessa classe de compostos, sobretudo dos oxihidróxidos de ferro, voltada para a substituição de catalisadores bifuncionais e eletrocatalisadores, caros e raros, em processos envolvidos, por exemplo, na produção de energias limpas e de compostos orgânicos de alto valor agregado.

### **2.3.4 Características bifuncionais da ferroxita**

As fases metaestáveis inorgânicas tais como os oxihidróxidos metálicos são apresentados na literatura como catalisadores bifuncionais (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Dentre eles, os oxihidróxidos de ferro (FeOOH) são candidatos interessantes para estas aplicações devido algumas de suas características especiais. Estudos da superfície dos FeOOH mostraram que os grupos FeOOH existem em equilíbrio químico com FeOO<sup>-</sup>, como descrito na equação 1:



Os grupos -OOH e suas base conjugadas -OO<sup>-</sup> podem estar presentes em abundância na superfície do material conferindo a ele, propriedades ácidas e básicas, respectivamente (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Vernekar e Jagadeesan (2015) descreveram, pela primeira vez, os oxihidróxidos de ferro como catalisadores bifuncionais ácido-base baratos e facilmente sintetizados (VERNEKAR; JAGADEESAN, 2015). Os autores exploraram a capacidade bifuncional de diferentes polimorfos cristalinos: goethita ( $\alpha$ -FeOOH), akaganèita ( $\beta$ -FeOOH), lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) e ferroxita ( $\delta$ -FeOOH). O mecanismo bifuncional envolveu reações *one-pot* de desacetilação e condensação de Henry de um composto orgânico modelo. Os resultados mostraram a formação de produtos que não são conseguidos utilizando-se um catalisador ácido ou básico monofuncional, o que confirmou a presença dos sítios ácidos e básicos na superfície dos catalisadores estudados. A  $\delta$ -FeOOH apresentou elevada taxa de conversão da molécula modelo, superior a 94%, explicada, principalmente, pela alta área superficial do polimorfo.

Outro contexto em que a ferroxita se destaca como catalisador bifuncional é na produção de energia limpa a partir da quebra eletrolítica da molécula de água. Liu e colaboradores alcançaram bons resultados na separação de água utilizando a  $\delta$ -FeOOH. O desempenho da ferroxita como catalisador bifuncional foi considerado, pelos autores, como um dos melhores relatados até o momento (LIU *et al.*, 2018).

Apesar dos promissores resultados da  $\delta$ -FeOOH como catalisador bifuncional, poucos trabalhos relatam sua utilização para este fim. Acredita-se que as limitações ocorrem, principalmente, devido ao baixo caráter ácido dos compostos a base de ferro (PIRES *et al.*, 2017). Modificações realizadas pela introdução de outros metais na estrutura da ferroxita têm sido descritas na literatura e podem ser uma alternativa para aperfeiçoar as propriedades bifuncionais deste material.

### 2.3.5 Catalisadores a base de $\delta$ -FeOOH modificadas

A baixa estabilidade da  $\delta$ -FeOOH torna complexo o processo de síntese dos sistemas modificados, uma vez que a incorporação dos dopantes ocasiona, em muitos casos, uma mudança de fase (ISHIKAWA et al, 1998). Ainda assim, os avanços nos métodos de síntese permitiram a produção de  $\delta$ -FeOOH dopadas com diversos metais de transição, tais como, Cu, Mn, Zn, Ni e Nb (NISHIDA *et al.*, 2018).

Tresintsi et al. (2013) propuseram o material  $\delta$ -FeOOH dopado com manganês tetravalente, o qual chamamos de TMFx, como um nanoadsorbente eficiente e seletivo para remoção de As (V) e As (III) em água potável. Outros autores demonstraram que a dopagem com Mn melhora a atividade do oxihidróxido para a remoção de diversos metais pesados como Cd, Hg, Ni. A atividade dos TMFx frente a adsorção de metais se dá pelo fato de serem materiais altamente carregados negativamente (KOKKINOS et al., 2018).

Processos de remediação ambiental realizados por meio da degradação de poluentes orgânicos também foram aprimorados pela utilização de catalisadores  $\delta$ -FeOOH dopados. Zhang et al. 2019 conseguiram uma excelente atividade catalítica na degradação, induzida por microondas, de rodamina B, vermelho de fenol, laranja de metila e azul de metileno, utilizando  $\delta$ -FeOOH dopadas com Cu.

A  $\delta$ -FeOOH dopada com Ni se mostrou como fotocatalisador especialmente ativo na produção  $H_2$  (ROCHA *et al.*, 2013). Modificações com Nb também produziram melhoras na atividade da  $\delta$ -FeOOH em reações fotocatalíticas de degradação de compostos orgânicos. A maior eficiência do material dopado Nb, neste contexto, é atribuída ao retardamento no mecanismo da recombinação do par elétron-buraco e ao aumento da área superficial (SILVA, 2013).

A presença do nióbio também se destaca em sistemas  $\delta$ -FeOOH do tipo fenton para oxidação de compostos orgânicos na presença de peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ . Lima et. al (2020) estudaram a oxidação catalítica da anilina utilizando estas condições. Uma das etapas de conversão da anilina envolve a competição de reações de oxidação e condensação. O catalisador dopado, além de aumentar a taxa de conversão da anilina também aumenta a seletividade para o produto da reação de condensação, o azoxibenzeno.

É notório que o acoplamento de espécies de nióbio à compostos de ferro pode melhorar significativamente o desempenho dos catalisadores, além de alterar as propriedades catalíticas que afetam a seletividade (REZENDE *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2011). Oliveira e colaboradores verificaram que a modificação da hematita com Nb aumenta a acidez superficial, elevando a taxa de conversão da molécula de sonda, o isopropanol, e a seletividade do catalisador para o produto de desidratação (OLIVEIRA *et al.*, 2009). De fato, materiais a base de nióbio são reconhecidos pelas suas propriedades ácidas, o que permite sua utilização em vários processos catalíticos de grande interesse (LOPES *et al.*, 2015).

Conhecendo as características bifuncionais da ferroxita, as principais alterações nas propriedades dos compostos de ferro conseguidas pelas modificações com Nb, e tendo em vista as necessidades especiais dos catalisadores bifuncionais, torna-se interessante investigar as propriedades da  $\delta$ -FeOOH dopada com Nb com foco nesta aplicação.

No sentido de atender a este propósito, uma investigação refinada das propriedades termodinâmicas, estruturais, eletrônicas, além da descrição da natureza dos sítios ativos superficiais dos materiais, se torna necessária para estudar e projetar os catalisadores bifuncionais. Nesta perspectiva, estudos experimentais de caracterização, atividade e seletividade de catalisadores bifuncionais podem ganhar forças ao aliar-se com resultados teóricos obtidos através da utilização da química computacional, principalmente quando aplicada ao estudo de sólidos.

## **2.4 Química computacional aplicada ao estudo e desenvolvimento de catalisadores**

A eficiência dos catalisadores heterogêneos depende, dentre outros fatores, das características do *bulk* (seio do material) e das superfícies. A simulação computacional de sistemas periódicos nos permite investigar a natureza, em nível molecular, do *bulk* e superfícies dos sistemas catalíticos, possibilitando a compreensão de suas propriedades e dos fenômenos envolvidos em reações catalíticas. Os modelos de *bulk* e superfícies são simulados separadamente de forma a explicar eventos específicos de cada estrutura que podem ser comparados ou conectados convenientemente.

Estudos do *bulk* podem fornecer informações sobre a cinética e termodinâmica de formações de cristais, avaliação da estabilidade de polimorfos e elucidar os processos de transições

de fase. Por exemplo, o estudo de Pinto et al (2017) avaliou a estabilidade dos polimorfos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por meio de cálculos de *bulk*. Foi possível identificar as fases mais estáveis em diferentes condições de pressão e temperatura de calcinação, o que leva a diferentes propriedades catalíticas ao material. O mesmo trabalho demonstrou que as ligações Nb-O no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentam caráter iônico. O reconhecimento da natureza das ligações químicas é outra importante propriedade que pode ser conseguida pelos cálculos computacionais.

É possível também definir, com precisão, as estruturas de diversos sólidos catalíticos, investigar as distorções estruturais e a formação de defeitos. A grande área voltada para o estudo de modificações causadas por dopagens, pela formação de vacância, entre outros fatores, abrem a possibilidade de controlar características desejáveis dos sólidos, sobretudo de catalisadores, levando a concepção de “engenharia de defeitos” (DE SOUZA *et al.*, 2016).

Grande parte dos catalisadores heterogêneos obtidos experimentalmente possuem interfaces de estruturas indeterminadas e superfícies com diferentes índices de Miller. Durante o processo de formação de cristais as faces de menores energias são preferencialmente expostas. A modelagem computacional pode auxiliar a racionalizar os experimentos por meio da determinação da energia de formação de superfícies e elucidação das estruturas superficiais (SPENCER *et al.*, 2002). Os modelos de superfícies são chamados de *slab* e consistem em uma fração do *bulk* com estrutura periódica em duas dimensões, *xy*, mas com espessura finita na direção *z*.

Considerando que são nas interfaces, dos materiais sólidos, com o ambiente externo que ocorrem os fenômenos da catálise heterogênea, estudar a natureza dos sítios catalíticos, e de outras características superficiais, é essencial. O conceito da “engenharia de defeitos” também abrange o estudo computacional das superfícies, permitindo o *design* de sítios ativos de forma a contribuir com o desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos para aplicações específicas (LIU *et al.*, 2018; LYU *et al.*, 2020). Além disso, os detalhes das interações entre superfícies e substratos, como os processos de adsorção (OLIVEIRA *et al.*, 2019) e mecanismos de reações (LACERDA *et al.*, 2016; PIRES *et al.*, 2016), os quais não são triviais do ponto de vista experimental, podem ser aclarados com a utilização da química computacional aplicada a estes sistemas.

Poucos estudos, encontrados na literatura, descrevem as propriedades catalíticas da ferroxita por simulações computacionais. Hu e colaboradores avaliaram a influência das fases cristalinas dos catalisadores a base de oxihidróxidos de ferro, incluindo a  $\delta\text{-FeOOH}$ , no

desempenho da Reação de Evolução de Oxigênio (OER). A avaliação teórica dos catalisadores forneceu suporte para o entendimento da contribuição das vacâncias de oxigênio superficiais para o desempenho catalítico dos materiais (Hu, *et al.*, 2019).

Liu *et al.* (2018) também utilizaram simulações computacionais de sólidos periódicos para estudar as características da ferroxita como eletrocatalisador utilizado na produção de hidrogênio a partir da quebra da molécula de água. Cálculos de superfície, aliados a resultados experimentais, permitiram avaliar a importância das vacâncias de Fe na bifuncionalidade da  $\delta$ -FeOOH em reações HER e OER. Além disso, os mecanismos das reações envolvidas foram estudados utilizando um modelo *slab* do oxihidróxido e permitiram compreender a natureza das interações entre as espécies químicas e a superfície, e como elas influenciam nas energias dos processos eletrocatalíticos.

## 2.5 Fundamentação teórica e metodologia de cálculo

A química computacional surgiu da união de fatores científicos, tecnológicos, históricos e culturais. Seu desenvolvimento se tornou possível devido ao avanço da tecnologia em computadores e softwares, além da melhor compreensão de alguns princípios básicos da ciência, especialmente a mecânica quântica (RODRIGUES *et al.*, 2007). Hoje, os cálculos teóricos permitem prever diversos processos químicos detalhadamente e de forma acurada.

Os métodos teóricos baseados na mecânica quântica fundamentam-se em determinar a energia do sistema pela solução da equação de Schrödinger (Equação 2), e então se torna possível definir uma infinidade de propriedades de grande importância na química e outras áreas do conhecimento (SCHUSTER; WOLSCHANN, 2008).

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2)$$

Na Equação 2, as coordenadas eletrônicas e nucleares são representadas por  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$ , respectivamente,  $E$  é a energia total e  $\Psi$  é a função de onda. O Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , equivale à soma das contribuições energéticas de todas as interações do sistema (Equação 3):

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (3)$$

em que  $\hat{T}$  representa a energia cinética dos elétrons,  $\hat{T}_e$ , e dos núcleos,  $\hat{T}_N$ . Os potenciais  $\hat{V}_{Ne}$ ,  $\hat{V}_{ee}$  e  $\hat{V}_{NN}$  referem-se à contribuição da interação coulombiana entre núcleos/elétrons, elétrons/elétrons e núcleos/núcleos, respectivamente.

A solução analítica da equação de Schrödinger somente pode ser obtida para casos simples, como o átomo de hidrogênio. Para problemas de muitos corpos, algumas aproximações são necessárias. A principal delas é a aproximação de Born Oppenheimer (OPPENHEIMER, 1927), a qual se baseia no fato de que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, portanto, a velocidade do movimento eletrônico é maior. Assim, a cada posição nuclear, os elétrons se rearranjam instantaneamente a nova configuração. Esta conclusão permite desacoplar o movimento dos elétrons ao movimento dos núcleos e resolver a equação de Schrödinger em função dos termos eletrônicos (Equação 4), e nucleares (Equação 5), separadamente.

$$\hat{H}_{ele} \Psi(\vec{r} + \vec{R}) = E_{ele} \Psi(\vec{r} + \vec{R}) \quad (4)$$

$$\hat{H}_{nuclear} \Psi'(\vec{r} + \vec{R}) = E_{nuclear} \Psi'(\vec{r} + \vec{R}) \quad (5)$$

A separação dos termos simplifica a resolução da parte eletrônica, pois o termo  $T_N$  não é considerado no Hamiltoniano eletrônico. Neste caso,  $\hat{H}_{ele}$  pode ser escrito pela Equação 6:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (6)$$

No entanto, o problema eletrônico continua sem solução analítica para maioria dos casos. Sendo assim, diferentes métodos computacionais foram desenvolvidos com objetivo de contornar as dificuldades matemáticas envolvidas na descrição de sistemas complexos. Entre eles, podemos destacar o Método de Hartree-Fock (HF), Teoria de Perturbação de Moller-Plesset, Método CI (*Configuration Interaction*), Teoria Coupled-Cluster, Teoria do Funcional de Densidade (DFT), entre outros (CAR, 2002).

Neste trabalho, o método DFT foi utilizado para o estudo de sólidos. Antes de dar ênfase nos fundamentos envolvidos nesta metodologia é necessário conhecer definições importantes

relacionadas ao estado sólido, além de considerações essenciais para entender os princípios das simulações computacionais específicas para estes sistemas.

### 2.5.1 Química computacional aplicada ao estudo de sólidos

O grande desafio da química teórica para o estudo de materiais é a aplicação de seus princípios para o estado sólido (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1995). Para representação das propriedades destes sistemas, a natureza infinita, do ponto de vista molecular, deve ser levada em consideração. A grande quantidade de átomos que compõe um cristal real dificulta a sua descrição, uma vez que infinitas funções de onda devem ser calculadas. No entanto, as propriedades de muitos materiais sólidos podem ser simuladas desde que estes apresentem estrutura cristalina. A cristalinidade não está na aparência superficial de uma amostra grande, mas sim em uma escala microscópica (FERGUSON *et al.*, 2012).

Define-se um sólido cristalino como um arranjo periódico de unidades repetidas em um retículo espacial, chamado de rede de Bravais (ASHCROFT; MERMIN, 1976). Se a estrutura do sólido em estudo consiste em um conjunto infinito de pontos discretos formados pela translação de uma célula unitária, tem-se um sólido periódico. Isto permite a sua classificação em função dos vetores de base e dos ângulos entre eles, conhecidos como parâmetros de rede. O conjunto tridimensional de todos os pontos têm suas posições determinadas pelos vetores  $\vec{R}_n$ , vetores de translação da rede, representados pela Equação 7:

$$\vec{R}_n = a_1 \vec{n}_1 + a_2 \vec{n}_2 + a_3 \vec{n}_3 \quad (7)$$

em que  $a_i$  são números inteiros e  $\vec{n}_i$  são os vetores da rede. Como consequência dessa definição, tem-se que cada vetor da rede,  $\vec{R}_n$ , está associado a uma operação de simetria de translação que leva um ponto a outro ponto geometricamente equivalente.

A célula unitária é definida como uma região que, quando transladada através de algum subconjunto de vetores da rede de Bravais, preenche completamente o espaço sem sobrepor-se (WANG; LI, 2012). Há apenas 14 maneiras de se preencher o espaço com pontos de forma que cada ponto é indistinguível. Estas possibilidades são listadas na Tabela 1.

Tabela 1- Sistemas cristalinos e células unitárias.

Arestas	Ângulos	Sistema Cristalino	Célula Unitária
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Triclínico	Triclínica
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico	Monoclínica simples Monoclínica de base centrada
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrômico	Ortorrômica simples Ortorrômica de face centrada Ortorrômica de corpo centrado Ortorrômica de base centrada
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal	Tetragonal simples Tetragonal de corpo centrado
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 60^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal/trigonal	Hexagonal/trigonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrica	Romboédrica
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbico	Cúbico simples Cúbico de face centrada Cúbico de corpo centrado

Fonte: Adaptado de (ASHCROFT; MERMIN, 1976)

Uma vez estabelecida a cristalinidade do sistema, o problema de se calcular infinitas funções de onda pode ser minimizado utilizando-se as condições periódicas de contorno, baseadas no Teorema de Bloch (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

### 2.5.1.1 Teorema de Bloch

Pelo teorema de Bloch, a energia potencial ( $V$ ) de um cristal possui a periodicidade da rede e torna-se invariante por uma operação de simetria translacional. Ou seja, este potencial está em função do vetor de translação da rede,  $\vec{R}_n$ , de acordo com a Equação 8:

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r}) \quad (8)$$

Deste modo, a função de onda,  $\Psi(\vec{r})$ , que satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo, Equação 2, pode ser escrita como uma função de Bloch,  $\Psi_{nk}(\vec{r})$ , a qual é expressa pelo produto de uma onda-plana,  $e^{ik \cdot r}$ , com uma função que possui a mesma periodicidade da rede

crystalina,  $u_{nk}(\vec{r})$ . Assim cada orbital cristalino pode ser descrito de modo que, esteja associado um vetor de onda  $k$  e um índice  $n$ , que representa o número de estados. A função de onda de Bloch, pode ser escrita conforme a Equação 9:

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(\vec{r}) \quad (9)$$

A função  $u_{nk}(\vec{r})$  é dependente da posição  $\vec{r}$  e do vetor de translação da rede cristalina,  $\vec{R}_n$ , (Equação 10) (TORRES *et al.*, 2003).

$$u_{nk}(\vec{r} + \vec{R}_n) = u_{nk}(\vec{r}) \quad (10)$$

Observa-se que a função de onda do cristal pode ser representada por uma função definida nos pontos- $k$  (vetores de onda no espaço direto) contidos na célula unitária. Assim, os infinitos pontos- $k$  são amostrados e quantizados para construir a matriz do Hamiltoniano e resolver a equação de Schrödinger, conforme a Equação 11:

$$\hat{H}\Psi_{nk}(\vec{r}) = E\Psi_{nk}(\vec{r}) \quad (11)$$

De modo equivalente, o teorema de Bloch aplica-se ao espaço recíproco (ou espaço- $k$ ) a fim de facilitar a descrição ondulatória em cristais.

### 2.5.1.2 Rede recíproca e Zona de Brillouin

A rede de um cristal também pode ser descrita considerando-se um segundo “ponto de vista”. Chamamos de espaço recíproco, o espaço em que a transformada de Fourier de uma função espacial é representada. Isso significa introduzir o número quântico  $k$ , como o inverso de comprimento, de modo que qualquer função com periodicidade da rede de Bravais pode ser estudada em uma porção finita e reduzida do espaço.

Ao expandir a função  $u_{nk}$ , Equação 10, em uma onda plana,  $e^{ik \cdot r}$ , entende-se que para um  $k$  geral, essa onda plana não terá periodicidade da rede de Bravais, mas certamente terá, para

escolhas especiais do vetor de onda. Se for selecionado um conjunto de todos os vetores de onda,  $G$ , para os quais as ondas planas terão a mesma periodicidade de uma dada rede de Bravais, então esses vetores definem a rede recíproca dessa rede de Bravais (ASHCROFT; MERMIN, 1976). E a função  $u_{nk}$  pode ser descrita pela Equação 12:

$$u_{nk} = e^{iG \cdot r} \quad (12)$$

Assim, a onda plana,  $e^{iG \cdot r}$ , terá periodicidade da rede de Bravais (Equação 13):

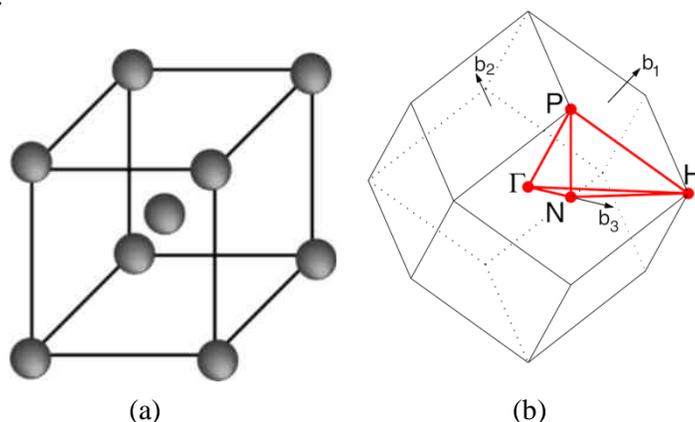
$$e^{iG \cdot r} = e^{iG \cdot (r+R)} \quad (13)$$

Deste modo, podemos caracterizar a rede recíproca como o conjunto de vetores de onda  $G$ , que satisfaça relação expressa pela Equação 14:

$$e^{iG \cdot R} = 1 \quad (14)$$

Da mesma forma que a célula unitária é definida no espaço direto, a zona de Brillouin (ZB) representa a simetria de uma rede recíproca. Cada rede recíproca é definida com relação a uma particular rede de Bravais. Na Figura 3 tem-se a representação da zona de Brillouin para uma rede cúbica de corpo centrado.

Figura 3 – Representação da célula unitária cúbica de corpo centrado e correspondente Zona de Brillouin.



Legenda: Representação da (a) célula unitária cúbica de corpo centrado e (b) Zona de Brillouin para rede cúbica de corpo centrado.

Fonte: Adaptado de (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

Assim, pelo teorema de Bloch, o problema de se calcular infinitas funções é reduzido ao cálculo de um número finito de funções descritas em infinitos pontos-k. No entanto, como as funções de onda em pontos-k próximos uns dos outros, dentro da ZB, são muito parecidas, é possível representá-las por poucos, ou até mesmo um único ponto k.

A definição da rede recíproca tem um papel importante, não só para simulações computacionais do estado sólido, ela também está presente na maioria dos estudos analíticos das estruturas periódicas, como por exemplo, na teoria de difração em cristais (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

O estudo de sólidos é de grande importância na área de química e de catálise heterogênea, especialmente suas propriedades eletrônicas, uma vez que estão associadas a reatividade desses materiais. Essas características podem ser investigadas por meio da projeção das densidades eletrônicas em termos da energia, análise conhecida como Densidade dos Estados (*Density of States*- DOS).

### 2.5.1.3 Densidade dos Estados – DOS

Um cristal de muitos átomos origina um número muito grande de níveis de energia. Muitos dos quais são degenerados. A densidade de estados,  $N(E)$ , é um conceito bem conhecido na teoria da estrutura eletrônica de sistemas infinitos (OLIVEIRA; JESUS, 2005). Normalmente calculada

por unidade de volume,  $N(E)$  é uma forma de mapeamento dos estados para cada energia, ou seja, a quantidade de estados que o sistema possui em um dado intervalo de energia entre  $E$  e  $\Delta E$ .  $N(E)$  é uma função dependente apenas da energia, geralmente descrita pela Equação 15:

$$N(E) = \frac{8\pi}{h^3} (2m^3 E)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

em que  $m$  é a massa do elétron e  $h$  é a constante de Planck.

Assim, a DOS fornece uma descrição qualitativa de como os níveis eletrônicos estão distribuídos em função da energia do sistema. A partir desta análise pode-se obter informações importantes como *band gap*, representação da densidade em termos da função de onda (em  $s$ ,  $p$  e  $d$ ) para cada átomo, modificações eletrônicas causadas pela presença de impurezas e defeitos, entre outras.

A complexidade da descrição das propriedades dos sólidos requer a utilização de métodos capazes de manter um menor custo computacional com um elevado grau de precisão. O método DFT se destaca por conseguir obter bons resultados em cálculos de estrutura sólida (DERINGER et al., 2017).

### 2.5.2 Teoria do Funcional de Densidade - DFT

O método DFT é baseado na função densidade de probabilidade eletrônica ou função de densidade eletrônica  $\rho(r)$ , e foi estabelecido a partir das ideias dos trabalhos de Thomas e Fermi (1920) e Hohenberg e Kohn (1964).

Atualmente, a DFT tem se mostrado um método eficiente em cálculos de estrutura eletrônica, se tornando uma alternativa aos tradicionais métodos *ab initio* e semi-empírico. A grande vantagem desta metodologia sobre os métodos baseados nas equações de Hartree-Fock (HF) está no ganho computacional, o que a torna relativamente mais rápida. Isso por que, a integral de repulsão de Coulomb necessita ser feita somente sobre a densidade eletrônica, que é uma função tridimensional, logo escala como  $N^3$ , enquanto que para os métodos HF escalam acima de  $N^4$ , em que  $N$  é o número de funções de base (BERGNER et al., 2009).

Um funcional de densidade é usado para obter a energia para a densidade eletrônica, sendo que a minimização deste funcional leva à energia do estado fundamental do sistema multieletrônico. Cabe ressaltar que, um funcional é uma função de uma função que, neste caso, é a densidade eletrônica. Um funcional exato de densidade não é conhecido. Existe uma gama de diferentes funcionais que podem apresentar vantagens e desvantagens na descrição de um determinado sistema (FERREIRA; ANDRE; CARLOS, 2010).

O teorema de Hohenberg-Kohn prova que existe um funcional, o qual pode ser expresso pela Equação 16:

$$E[\rho(r)] = E_{ele} \quad (16)$$

em que  $E_{ele}$  é a energia eletrônica exata. Além disso, demonstra-se que a densidade eletrônica obedece ao teorema variacional.

A fim de calcular a energia pelo método DFT, Kohn e Sham (1965) propuseram que o funcional de densidade pode ser escrito de acordo com a Equação 17:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (17)$$

em que o termo da energia potencial de atração núcleo-elétron,  $V_{ne}$ , é descrito pela Equação 18:

$$V_{ne}[\rho(r)] = \sum_j^{n\u00facleo} \int \frac{Z_j}{|r - r_k|} \rho(r) dr \quad (18)$$

$V_{ee}$ , é a energia potencial de repulsão elétron-elétron, que é representada pela Equação 19:

$$V_{ee}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (19)$$

O termo  $T_e$ , da equação 17, representa a energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem. A  $E_{xc}$  considera a interação elétron-elétron não clássica, por meio do funcional de troca e correlação (XC) (JACOB; NEUGEBAUER, 2014).

$E_{xc}$  geralmente escrito como uma soma de dois componentes, um componente de troca e outro de correlação (Equação 20):

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_x[\rho(r)]dr + \int \rho(r)\varepsilon_c[\rho(r)]dr \quad (20)$$

em que  $\varepsilon_x$  e  $\varepsilon_c$  representam a densidade de energia de troca e correlação, respectivamente.

Uma solução exata para o funcional de XC não é conhecida, é necessário considerar aproximações para uma boa descrição dos estados eletrônicos.

### 2.5.2.1 Aproximações para o termo de troca e correlação

A aproximação da densidade local (*Local Density Approximation* (LDA)) apesar de simples é válida em muitos casos (PELA; GULANS; DRAXL, 2017). Nesta abordagem a densidade eletrônica do sistema varia localmente, sendo o funcional de densidade equivalente à de um gás de elétrons uniforme, ou seja, constante em todo espaço. O termo de troca e correlação é obtido por uma integral em todo o espaço, conforme a Equação 21:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r),]dr \quad (21)$$

Para o estudo de materiais magnéticos, é necessário levar em consideração a polarização de *spin*, para isso, a densidade de carga  $\rho(r)$  é decomposta em duas, uma densidade  $\rho_\uparrow(r)$  para elétrons *spin up* e uma densidade  $\rho_\downarrow(r)$  para os elétrons de *spin down*, de forma que a energia total do sistema passa a ser em função da densidade de *spin* (Equação 22):

$$E[\rho(r)] = E[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] \quad (22)$$

Essa aproximação é chamada de LSDA (*Local Spin Density Approximation*) (GONTIER, 2015), neste caso a energia de troca e correlação pode ser escrito de acordo com a Equação 23:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r))] dr \quad (23)$$

Em sistemas reais a densidade eletrônica não é uniforme, o que limita a aplicabilidade do cálculo da energia de troca e correlação usando o modelo de gás de elétrons uniforme. A não homogeneidade da densidade eletrônica em um sistema pode ser estimada através do seu gradiente. É nesse princípio que se baseia a aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* (GGA)) (KURTH; PERDEW; BLAHA, 1999). Nesta abordagem, o funcional  $E_{xc}[\rho(r)]$  não depende apenas da densidade local  $\rho(r)$ , mas também de seu gradiente de densidade  $|\nabla\rho(r)|$  (Equação 24):

$$E_{xc}[(\rho)] = \int \rho(r) f_{xc} [\rho(r), |\nabla\rho(r)|] dr \quad (24)$$

Há diferentes propostas para a função  $f_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ , a mais utilizada foi parametrizada por Perdew, Burke e Erzenhof (1996), e é chamada de funcional PBE. Nesta abordagem um fator de intensificação é incluído no termo de troca para descrever os efeitos associados a não homogeneidade da densidade eletrônica, e o termo de correlação pode ser uma função da densidade de *spin*.

Em geral, os funcionais GGAs apresentam melhores resultados para os cálculos de energia de dissociação, constante de rede e comprimentos/ângulos de ligação, quando comparados ao LDA. Entretanto, falhas ainda são mantidas quando os funcionais GGAs são utilizados para descrição de alguns sistemas específicos, são eles:

(1) Materiais com elétrons fortemente correlacionados (*Strongly correlated electron materials* (SCEMs));

(2) Sistemas que possuem interações de van der Waals entre fragmentos não ligantes.

As estratégias utilizadas para correção das falhas na descrição dos sistemas (1) e (2), são abordadas nas seções 2.5.3 e 2.5.4, respectivamente.

### 2.5.3 Correção de Hubbard - DFT+U

O método DFT apresenta falhas ao descrever as propriedades eletrônicas dos SCEMs, subestimando os valores de band gap. Esta classe de materiais consiste em sólidos com orbitais d e f parcialmente preenchidos, como por exemplo, óxidos de alguns metais de transição da primeira série e actinídeos. A repulsão de Coulomb intra-atômica entre os elétrons d ou f, e a energia de correlação dos estados localizados associados a eles, são especialmente grandes devido ao amplo número de elétrons nas camadas incompletas (ISAACS; MARIANETTI, 2017).

Dentro da DFT a interação elétron-elétron é estimada pelo termo de Coulomb, que é clássico, e pelo termo de troca e correlação,  $XC$ , que deveria conter toda informação sobre a interação eletrônica de muitos corpos. Em virtude do comportamento excepcional dos SCEMs, as aproximações dos funcionais  $XC$  não conseguem cancelar exatamente as energias de auto-interação dos termos de repulsão elétron-elétron destes sistemas. Assim, para minimizar essa repulsão, a DFT desloca os estados eletrônicos levando a uma redução do intervalo de banda (MOSEY; LIAO; CARTER, 2008).

Uma remoção adequada das energias de auto-interação dos elétrons localizados poderia ser conseguida por métodos Hartree-Fock (HF) (HOYVIK; JORGENSEN, 2016), no entanto, a ausência dos efeitos de correlação limita a utilização desta abordagem.

Na ausência de um método que inclui a correlação eletrônica e elimina a auto-interação, e ao mesmo tempo permanece eficiente, os esforços concentram-se em desenvolver técnicas que combinam diferentes métodos para atender a este propósito.

Em geral, essas abordagens dividem a estrutura eletrônica em estados localizados e deslocalizados, e aplica metodologias apropriadas para cada subsistema. A técnica DFT+U usa um potencial do tipo HF para descrever as interações entre elétrons localizados no mesmo centro atômico, chamadas interações *on-site*, e usa DFT para descrever todas as outras interações do sistema (MOSEY; LIAO; CARTER, 2008).

A correção *on site* na interação coulombiana – DFT+U proposta por Anisimov et al. (1991) é baseada nos modelos de Hubbard (1964) conhecidos por descrever precisamente os sistemas com elétrons fortemente correlacionados.

Em resumo, este modelo consiste na separação do espaço total em dois: i) um subespaço que descreve os orbitais d e f através da interação coulombiana de Hubbard que é inserido no hamiltoniano do sistema; ii) um subespaço de todos os outros estados para o qual a aproximação LDA ou GGA, para as interações coulombianas, é suficiente.

Matematicamente, para a aproximação LDA, é adicionado um termo para os estados localizados d e f. Assim a energia total do funcional LDA + U pode ser descrita pela Equação 25:

$$E_{LDA+U}[\rho(r), n] = E_{LDA}[\rho(r)] + E_{Hubb}[n] - E_{dc}[n] \quad (25)$$

$E_{Hubb}[n]$  contém o termo de Hubbard (Equação 26):

$$E_{Hubb}[n] = \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (26)$$

em que U é o parâmetro de Hubbard e  $n_i$  e  $n_j$  são as ocupações dos orbitais.

O termo  $E_{dc}[n]$  da equação 25 é o fator de dupla contagem. A abordagem de HF substitui a LDA em um local apropriado (*on-site*), devido à subtração do termo  $E_{dc}$  que equivale a contribuição LDA para as interações *on-site*, e pode ser escrito de acordo com a Equação 27:

$$E_{dc} = \frac{U}{2}N(N - 1) \quad (27)$$

em que N é o número total de elétrons d e f, ( $N = \sum n$ ). Assim, o método LDA+U pode ser descrito pela Equação 28:

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{U}{2}N(N - 1) \quad (28)$$

Considerando a polarização de *spin*, o termo de dupla contagem é representado pela Equação 29:

$$E_{dc} = \frac{U}{2}N(N - 1) - \frac{J}{2}[N^\uparrow(N^\uparrow - 1) + N^\downarrow(N^\downarrow - 1)] \quad (29)$$

em que  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ , e os potenciais de Coulomb e de troca são representados por  $U$  e  $J$ , respectivamente. O programa VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) tem implementado, em seu código, a equação escrita por Dudarev et al. ((DUDAREV *et al.*, 1998) onde a somente a diferença entre o potencial de Coulomb e de troca,  $(U - J)$ , são levadas em consideração (Equação 30):

$$E_{LDA+U}[\rho(r)] = E_{LDA}[\rho(r)] + \frac{(U - J)}{2} \sum \left[ \sum_i n_{ii} - \sum_{i,j} n_{ij}n_{ji} \right] \quad (30)$$

Para executar um cálculo DFT + U, é preciso fornecer valores desses parâmetros que refletem razoavelmente os pontos fortes das interações *on-site* no material de interesse. A determinação desses parâmetros tem sido feita de maneiras diferentes. Em uma delas, o valor do parâmetro de Hubbard U, pode ser tratado como valor empírico que é ajustado para reproduzir dados experimentais (BENGONE *et al.*, 2000).

Na literatura são encontrados trabalhos teóricos utilizando-se valores de U que vão de 2 à 6 eV para átomos de Fe em cristais semicondutores (FAIVRE; FRANKEL, 2016). Este parâmetro pode variar em função das propriedades estruturais e eletrônicas de cada óxido de ferro. O valor de U, para a magnetita, por exemplo, foi determinado por Liu e Di Valentin (2017) como sendo 3,5eV, enquanto que o U, utilizado para a  $\alpha$ -FeOOH, é igual a 5,2eV (MENG *et al.*, 2016). No entanto, para simulação da estrutura da ferroxita, esta grandeza ainda não foi definida.

### 2.5.4 Correções de van der Waals

Alguns sólidos cristalizam-se em estruturas de camadas. Essa configuração é típica de materiais de grande importância tecnológica, como o grafeno e a ferroxita. Uma característica importante desses sistemas consiste na presença de interações do tipo van der Waals (vdW), que apesar de serem mais fracas que as ligações covalentes, são fortes o suficiente para manter unidas as camadas atômicas. Considerando o importante papel das interações de vdW na estrutura, estabilidade e função desses materiais, sua presença deve ser levada em conta nas simulações computacionais (DISTASIO; GOBRE; TKATCHENKO, 2014).

A descrição quântica das interações de vdW vem de flutuações da densidade de carga entre os fragmentos não ligantes. Este é um efeito de correlação não local que não é alcançado pelos funcionais locais e semi-locais: LDA e GGA, respectivamente. Uma forma simples para resolver o problema é adicionar uma correção de energia, que consiste na contribuição da interação de vdW, na energia total do cálculo da DFT, conforme a Equação 31:

$$E = E_{DFT} + E_{vdW} \quad (31)$$

em que o termo de correção  $E_{vdW}$  pode ser calculado por diferentes métodos. Neste trabalho, o método de TS, Tkatchenko e Scheffler (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009), foi utilizado para incluir os efeitos das interações de vdW na simulação da ferroxita. A utilização de poucos parâmetros empíricos, somado ao baixo custo computacional, torna o método TS particularmente interessante. Os cálculos utilizados nesta abordagem dependem da densidade de carga e, portanto, são capazes de levar em consideração as variações nas contribuições de vdW dos átomos devido ao seu ambiente químico.

Matematicamente, baseia-se em uma abordagem de escalonamento que gera a polarizabilidade, os coeficientes de dispersão, e os raios de vdW de um átomo em uma molécula ou um sólido. Eles são calculados a partir de seus valores atômicos livres, a fim de explicar como o volume de um determinado átomo é modificado por seu ambiente químico. A  $E_{vdW}$ , determinada pelo método TS, pode ser escrita pela equação 32:

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2} \sum_{A,B} f_{damp}(R_{AB}, R_A^0, R_B^0) \frac{C_{6AB}}{R_{AB}^6} \quad (32)$$

Em que  $R_{AB}$  indica a distância entre os átomos ou moléculas A e B,  $C_{6AB}$  é o correspondente coeficiente  $C_6$ , e  $R_A^0$  e  $R_B^0$  são os raios vdW.  $R_{AB}^{-6}$  apresenta uma singularidade para pequenas distâncias, a qual é eliminada pela função de amortecimento a curta distância  $f_{damp}(R_{AB}, R_A^0, R_B^0)$  (Tkatchenko e Scheffler, 2009).

### 2.5.5 Método dos Pseudopotenciais e PAW (*Projektor Augmented-wave*)

A descrição de um sistema usando a DFT envolve basicamente dois tipos de aproximações nos cálculos: a primeira consiste no tratamento dado ao termo de troca e correlação, descrito na seção 2.5.2.1. A segunda aproximação envolve os métodos para resolver as equações de Kohn-Sham (KS).

A escolha matemática para representar os elétrons de sistemas periódicos está naturalmente associada ao teorema de Bloch. A metodologia que utiliza orbitais expandidos por um conjunto de ondas planas (*PW-plane wave*) satisfaz, automaticamente, as condições de contorno do cristal. No entanto, a descrição de todos os elétrons por PW é complexa, devido ao comportamento distinto das funções em diferentes regiões no espaço. Nas regiões próximas ao núcleo, a energia cinética é alta e, portanto, as funções têm rápidas oscilações, o que exige um número muito grande de ondas planas para reproduzi-las. Enquanto que, nas regiões mais afastadas do núcleo as funções de onda são mais suaves, fazendo das PW uma escolha ideal para descrever estes estados (OLIVEIRA; JESUS, 2005). Neste contexto, há duas principais formas de solucionar as equações de KS: pelo método dos pseudopotenciais (PS) e pelo método de ondas aumentadas (*AW-Augmented Waves*).

O método do pseudopotencial (HAMANN; SCHLUTER; CHIANG, 1979) baseia-se no fato de que muitas propriedades físicas e químicas dos sistemas cristalinos dependem, com boa aproximação, da distribuição dos elétrons de valência. Os elétrons localizados próximos ao núcleo, chamados de elétrons de caroço, exercem pouca contribuição para a formação das interações interatômicas, uma vez que suas funções de onda têm pouca sobreposição com as funções de onda dos átomos vizinhos.

Considerando-se que não há necessidade de uma descrição exata das funções de onda dos elétrons de caroço, contidos nas regiões inferiores a um determinado raio de corte, a função de onda verdadeira é substituída por uma função de onda suave, e a forma original é mantida apenas a partir do raio de corte, para descrever os elétrons de valência. Desta forma, são construídos pseudopotenciais para descrever as interações do sistema por meio dessas novas funções.

A partir da utilização de AW (LOUCKS, 1965) todos os elétrons do sistema podem ser considerados explicitamente no cálculo. Se for este o caso, os métodos são chamados de AE (*all electron*). Nesta técnica, o espaço é dividido em dois: região atômica, próxima ao núcleo, onde as funções possuem bases localizadas em esferas, não sobrepostas, centradas nos sítios atômicos; e região intersticial, distantes dos núcleos, em que as funções de base são desenvolvidas em ondas planas. Assim, todas as informações das funções de onda utilizadas são verdadeiras, mesmo na região próxima ao núcleo.

O método PAW (*Projektor Augmented-wave*), proposto por Blöchl (BLOCHL, 1994), reúne as ideias dos métodos PS e AE. Nele, define-se uma função de onda AE, com fortes oscilações nas proximidades dos núcleos, a partir de uma função de onda PS. Isso é feito por uma transformação linear em que as funções de onda PS podem ser expandidas em funções de base convenientes, ondas planas por exemplo, e todas as propriedades físicas do sistema podem ser obtidas depois que as funções de onda AE forem reconstruídas.

Em resumo, o método PAW utiliza uma transformação linear para obter orbitais verdadeiros a partir de novas funções, denominadas pseudofunções de onda, que são mais fáceis de serem avaliadas numericamente, e assim se adequam aos diferentes ambientes atômicos instantaneamente.

### **2.5.6 Programa VASP**

O pacote computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) (KRESSE; FURTHMULLER, 1996a; b), está entre os códigos mais utilizados para modelagem de materiais em escala atômica. Nele, são implementados os métodos HF e DFT em diversos níveis de cálculo, incluindo funcionais LDA, GGA, meta-GGA, além de funcionais híbridos Hartree-Fock/DFT (HAFNER, 2007).

As equações de Kohn-Sham são resolvidas utilizando um conjunto de ondas planas. As interações entre elétrons e íons são descritas usando pseudopotenciais de norma conservada (HAMANN; SCHLUTER; CHIANG, 1979), Ultrasoft (VANDERBILT, 1990), ou o método de PAW.

Recentemente, muitos estudos acerca das propriedades dos óxidos e oxihidróxido de ferro têm sido realizados utilizando-se o programa VASP (MENG *et al.*, 2016; TOZINI *et al.*, 2015). A implementação de métodos eficientes e modernos no código permite boa qualidade na simulação de materiais, possibilitando o desenvolvimento de pesquisas de grande relevância, principalmente nas áreas tecnológicas e catalíticas (GUO *et al.*, 2014).

### 3 CONCLUSÕES

A aplicação da Teoria do Funcional de Densidade, considerando-se os efeitos das interações de vdW, na energia total do cálculo da DFT, e da correção *on-site* na interação coulombiana, DFT+U, possibilitou a otimização do modelo estrutural e eletrônico da  $\delta$ -FeOOH. Os parâmetros estruturais calculados para o bulk da  $\delta$ -FeOOH tiveram boa concordância com os resultados experimentais. Tais parâmetros não sofreram alterações significativas com a incorporação de U. No entanto, a correção influenciou significativamente nas propriedades eletrônicas do material. Por meio de cálculos de densidade dos estados, DOS, foi possível determinar o valor de U para o átomo de ferro na estrutura da ferroxita, grandeza ainda não descrita na literatura. A utilização de  $U = 4,9$  eV forneceu resultados com maior proximidade á valores experimentais de band gap da  $\delta$ -FeOOH.

As simulações computacionais permitiram também o estudo do bulk da  $\delta$ -FeOOH dopada com Nb. Os resultados indicaram que a introdução do átomo de Nb na estrutura da  $\delta$ -FeOOH é termodinamicamente favorável e que, o aumento do percentual de dopante, dentro das proporções estudadas, favorece a formação do sólido. Na estrutura do *bulk* da  $\delta$ -FeOOH, a inserção do dopante levou a formação de interações de vdW mais fortes entre as camadas, resultado que indica um aumento na estabilidade termodinâmica do material. Quanto as características eletrônicas, observou-se o aparecimento de estados metálicos transpassando o nível de Fermi com a inserção de um átomo de Nb na supercélula e a presença de um *gap half-metallic* com o aumento do percentual de dopante. Além disso, verifica-se indícios de que a dopagem realizada foi do tipo n.

O estudo termodinâmico dos modelos *slabs*, de baixo índice de Miller, da  $\delta$ -FeOOH indicam que ocorre a formação preferencial da superfície (0 0 1). A *slab* mais estável expõe átomos ferro, oxigênio e hidrogênio com a mesma coordenação do bulk.

A incorporação do átomo de Nb na superfície (0 0 1) da  $\delta$ -FeOOH mostrou-se mais favorável do que no *bulk*, sugerindo que novos sítios ativos superficiais podem ser formados com a dopagem. Verificou-se que a presença do dopante pode favorecer a saída de prótons  $H^+$  da superfície, levando ao aumento da acidez de Bronsted dos grupos -OOH. Além disso, a investigação das propriedades eletrônicas da *slab* (0 0 1) dopada com Nb mostrou a formação de sítios ácidos de Lewis. As mudanças nas propriedades superficiais, conseguidas com modificação com Nb, pode aumentar a atividade da  $\delta$ -FeOOH em reações que requerem propriedades catalíticas ácidas, como desidratação, condensação, isomerização, esterificação, entre outras. Os novos sítios

ácidos podem atuar cooperativamente com aqueles já existente no material original levando a maior eficiência bifuncional do catalisador.

Características que levam ao aprimoramento da atividade bifuncional e de outras propriedades catalíticas da ferroxita, como resultado da dopagem com Nb, foram evidenciadas neste trabalho. Os resultados alcançados podem lançar luz para o entendimento de fenômenos catalíticos de difícil observação experimental. Além disso, acredita-se que esta pesquisa pode contribuir fortemente para o *design* de catalisadores bifuncionais.

## REFERÊNCIAS

- ACHA, E. et al. Process integration for hydrogen production, purification and storage using iron oxides. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 5257-5266, Mar 2014.
- ASHCROFT, N., W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Cengage do Brasil, 1976. 870p.
- ASSA, F. et al. A biotechnological perspective on the application of iron oxide nanoparticles. **Nano Research**, V. 9, n. 8, p. 2203-2225, Aug 2016.
- BARBARO, P. et a. Heterogeneous Bifunctional Metal/Acid Catalysts for Selective Chemical Processes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 24, p. 3807-3823, Aug 2012.
- BENGONE, O. et al. Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO. **Physical Review B**, v. 62, n. 24, p. 16392-16401, Dec 2000.
- BERGNER, C. et al. VNb9O25-delta-Synthesis, electrical conducting behaviour and density functional theory (DFT) calculation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 8, p. 2053-2060, Aug 2009.
- BLOCHL, P. E. Projector Augmented-Wave Method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953-17979, Dec 1994.
- CANTRELL, D. G. et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis a-General**, v. 287, n. 2, p. 183-190, Jun 2005.
- CAR, R. Introduction to density-functional theory and ab-initio molecular dynamics. **Quantitative Structure-Activity Relationships**, v. 21, n. 2, p. 97-104, Jul 2002.
- CARLSON, L.; SCHWERTMANN, U. Natural Occurrence Of Feroxyhite (Sigma'-FeOOH). **Clays and Clay Minerals**, v. 28, n. 4, p. 272-280, 1980.
- CHEN, P. Z. et al. Ultrathin nanosheets of feroxyhyte: a new two-dimensional material with robust ferromagnetic behavior. **Chemical Science**, v. 5, n. 6, p. 2251-2255, 2014.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. 2.ed, Weinheim, Germany: Wiley-VHC Verlag GmbH, 2004.
- CORREA, S. et al. Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties of the Poly(methylmethacrylate)/delta-FeOOH Hybrid Material: An Experimental and Theoretical Study. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2462135, 2016.
- DE SOUZA, E. F. et al. Combined DFT and experimental study of the dispersion and interaction of copper species in Ni-CeO2 nanosized solid solutions. **Rsc Advances**, v. 6, n. 6, p. 5057-5067, 2016.
- DELEPLANQUE, J.; DUBOIS, J. F.; UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxyhydration of glycerol with mixed oxide catalysis. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1, 351-358, 2010.

DERINGER, V. L. et al. Plane-Wave Density Functional Theory Meets Molecular Crystals: Thermal Ellipsoids and Intermolecular Interactions. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 5, p. 1231-1239, May 2017.

DISTASIO, R. A.; GOBRE, V. V.; TKATCHENKO, A. Many-body van der Waals interactions in molecules and condensed matter. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 26, n. 21, May 2014.

DOLGYKH, L. Y. et al. Steam Reforming of Ethanol over Manganese and Iron Oxides for Hydrogen Production. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 6-8, p. 715-721, Aug 2015.

DOS SANTOS, V. C. et al. Physicochemical properties of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for palmitic acid esterification. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 162, p. 75-84, Jan 2015.

DUDAREV, S. L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Physical Review B**, v. 57, n. 3, p. 1505-1509, Jan 1998.

FAIVRE, D.; FRANKEL, R. B. Iron Oxide: From Nature to Applications. **Thermodynamics of Iron Oxides and Oxihydroxides in Different Environments**. 1 ed. Wiley-VHC Verlag GmbH, p. 632, 2016.

FAIVRE, D.; FRANKEL, R. B. **Iron Oxide: From Nature to Applications**,  
FERGUSON, G. A. et al. Exploring computational design of size-specific subnanometer clusters catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 55, n. 5-6, p. 353-365, 2012.

FERREIRA, R. A. S.; ANDRE, P. S.; CARLOS, L. D. Organic-inorganic hybrid materials towards passive and active architectures for the next generation of optical networks. **Optical Materials**, v. 32, n. 11, p. 1397-1409, Sep 2010.

GONTIER, D. Existence of minimizers for Kohn-Sham within the local spin density approximation. **Nonlinearity**, v. 28, n. 1, p. 57-76, Jan 2015.

GUO, H. B.; BARNARD, A. S. Modeling the iron oxides and oxyhydroxides for the prediction of environmentally sensitive phase transformations. **Physical Review B**, v. 83, n. 9, Mar 2011.

HAFNER, J. Materials simulations using VASP - a quantum perspective to materials science. **Computer Physics Communications**, v. 177, n. 1-2, p. 6-13, Jul 2007.

HAMANN, D. R.; SCHLUTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 20, p. 1494-1497, 1979.

HOYVIK, I. M.; JORGENSEN, P. Characterization and Generation of Local Occupied and Virtual Hartree-Fock Orbitals. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 5, p. 3306-3327, Mar 2016.

HSIEH, C. T. et al. NiFeMo alloy inverse-opals on Ni foam as outstanding bifunctional catalysts for electrolytic water splitting of ultra-low cell voltages at high current densities. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 267, 118376, Jun 2020.

HU, J. et al. Understanding the Phase-Induced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction Activity on FeOOH Nanostructures. **Acs Catalysis**, v. 9, n. 12, p. 10705-10711, Dec 2019.

HUBBARD, J. Electron Correlations In Narrow Energy Bands .2. Degenerate Band Case. **Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences**, v. 277, n. 1368, p. 237, 1964.

ISAACS, E. B.; MARIANETTI, C. A. Compositional phase stability of strongly correlated electron materials within DFT plus U. **Physical Review B**, v. 95, n. 4, Jan 2017.

ISHIKAWA, T. et al. Pore structures of the thermal decomposition products of delta-FeOOH particles doped with Ni(II), Co(II) and Cu(II). **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 136, n. 1-2, p. 183-190, Apr 1998.

JACOB, C. R.; NEUGEBAUER, J. Subsystem density-functional theory. **Wiley Interdisciplinary Reviews-Computational Molecular Science**, v. 4, n. 4, p. 325-362, Jul 2014.

KASIPANDI, S.; BAE, J. W. Recent Advances in Direct Synthesis of Value-Added Aromatic Chemicals from Syngas by Cascade Reactions over Bifunctional Catalysts. **Advanced Materials**, v. 31, n. 34, Aug 2019.

KOKKINOS, E. et al. Cadmium, mercury, and nickel adsorption by tetravalent manganese ferrihydrite: selectivity, kinetic modeling, and thermodynamic study. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 13, p. 12263-12273, May 2018.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects; **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. 1133 - 1139, Nov 1965.

KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 15-50, Jul 1996a.

KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, v. 54, n. 16, p. 11169-11186, Oct 1996b.

KUANG, M.; WANG, Q. H.; GE, H. T.; HAN, P. *et al.* CuCoOx/FeOOH Core-Shell Nanowires as an Efficient Bifunctional Oxygen Evolution and Reduction Catalyst. **Acs Energy Letters**, v. 2, n. 10, p. 2498-2505, Oct 2017.

KURTH, S.; PERDEW, J. P.; BLAHA, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 75, n. 4-5, p. 889-909, Nov-Dec 1999.

LACERDA, L. C. T. et al. Oxidative dehydration reaction of glycerol into acrylic acid: A first-principles prediction of structural and thermodynamic parameters of a bifunctional catalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 651, p. 161-167, May 2016.

LI, X. et al. A high sensitivity background eliminated fluorescence sensing platform for hyaluronidase activity detection based on Si QDs/HA-delta-FeOOH nanoassembly. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 150, 111928, Feb 2020.

- LIMA L. D. A. et al. Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on  $\delta$ -FeOOH. **Catalysis Today**, v. 344, n. 6, p. 118-123, Mar 2020.
- LIU, B. et al. Iron Vacancies Induced Bifunctionality in Ultrathin Feroxyhyte Nanosheets for Overall Water Splitting. **Advanced Materials**, v. 30, n. 36, 1803144, Sep 2018.
- LIU, R. J. et al. Factors influencing the Fischer-Tropsch synthesis performance of iron-based catalyst: Iron oxide dispersion, distribution and reducibility. **Fuel Processing Technology**, v.139, p. 25-32, Nov 2015.
- LOPES, O. F. et al. Niobium Oxides: An Overview Of The Synthesis Of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> And Its Application In Heterogeneous Photocatalysis. **Quimica Nova**, v. 38, n. 1, p. 106-117, Jan 2015.
- LOUCKS, T. L. Fermi Surfaces Of Cr Mo And W By Augmented-Plane-Wave Method. **Physical Review**, v. 139, n. 4A, p. 1181-1189, 1965.
- LYU, Z. et al. A density functional theory study on the selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> reactivity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) catalyst doped by Mn, Ti, Cr and Ni. **Fuel**, v. 267, 117147, May 2020.
- MARTINEZ-VARGAS, D. X. et al. Recent Advances in Bifunctional Catalysts for the Fischer-Tropsch Process: One-Stage Production of Liquid Hydrocarbons from Syngas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 35, p. 15872-15901, Sep 2019.
- MAZEINA, L.; NAVROTSKY, A. Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 4, p. 825-833, Feb 2007.
- MELERO, J. A. et al. Efficient one-pot production of gamma-valerolactone from xylose over Zr-Al-Beta zeolite: rational optimization of catalyst synthesis and reaction conditions. **Green Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 5114-5121, Nov 2017.
- MENG, Y. et al. When Density Functional Approximations Meet Iron Oxides. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 12, n. 10, p. 5132-5144, Oct 2016.
- MOSEY, N. J.; LIAO, P.; CARTER, E. A. Rotationally invariant ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 1, 014103, Jul 2008.
- MOTOKURA, K. Development of Multiactive Site Catalysts for Surface Concerted Catalysis Aimed at One-Pot Synthesis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 90, n. 2, p. 137-147, Feb 2017.
- NISHIDA, N.; AMAGASA, S.; ITO, H.; KOBAYASHI, Y. *et al.* Manganese-doped feroxyhyte nano-urchins produced by chemical methods. **Hyperfine Interactions**, v. 239, 33, Jul 2018.
- NOPE, E. et al. Hydrotalcites in Organic Synthesis: Multicomponent Reactions. **Current Organic Synthesis**, v. 15, n. 8, p. 1073-1090, 2018.
- OLIVEIRA, I. O.; JESUS, V. L. B. **Física do estado sólido**. 1 ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

- OLIVEIRA, J. A. et al. Zn-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, p. 160-167, Apr 2019.
- OLIVEIRA, L. C. A. et al. Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. **Applied Catalysis a-General**, v. 368, n. 1-2, p. 17-21, Oct 2009.
- PANG, Y. L. et al. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 9-34, Jan 2016.
- PATRAT, G. et al. Local-Structure Of Delta-FeOOH. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 39, n. APR, p. 165-170, 1983.
- PELA, R. R.; GULANS, A.; DRAXL, C. The LDA-1/2 method implemented in the exciting code. **Computer Physics Communications**, v. 220, p. 263-268, Nov 2017.
- PEREIRA, M. C. et al. Nanostructured delta-FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10280-10282, 2011.
- PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review. **Clay Minerals**, v. 47, n. 3, p. 285-302, Sep 2012.
- PINTO, I. S. X. et al. Nanostructured delta-FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 119, p. 175-182, May 2012.
- PINTO, M. B. et al. Structural, Electronic, and Thermodynamic Properties of the T and B Phases of Niobia: First-Principle Calculations. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 12, p. 2399-2409, Mar 2017.
- PIRES, M. D. et al. Experimental and theoretical study on the reactivity of maghemite doped with Cu<sup>2+</sup> in oxidation reactions: structural and thermodynamic properties towards a Fenton catalyst. **Rsc Advances**, 6, n. 84, p. 80830-80839, 2016.
- PIRES, M. D. S. et al. Iron Oxides Applied to Catalysis. In: LONGO, E.; LA PORTA, F. A. **Recent Advances in Complex Functional Materials**. 1 ed. Springer International Publishing. p 409-425, 2017
- PITCHER, M. W. et al. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 1, p. 160-167, Jan 2005.
- PRADHAN, G. K.; PARIDA, K. M. Dramatic enhancement of catalytic activity over transition metal substituted hematite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1612-1619, Sep 2012.
- REZENDE, C. C. et al. Synthesis and characterization of iron/niobium composites: Catalyst for dye wastewater treatments. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 209-213, Sep 2012.
- ROCHA, T. D. et al. Enhanced photocatalytic hydrogen generation from water by Ni(OH)<sub>2</sub> loaded on Ni-doped delta-FeOOH nanoparticles obtained by one-step synthesis. **Rsc Advances**, v. 3, n. 43, p. 20308-20314, 2013.

- RODRIGUES, F. N. et al. Ab initio and experimental static polarizability for an halogenated anesthetic (Halothane). **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156, p. 64-64, May 2007.
- SCHUSTER, P.; WOLSCHANN, P. Computational chemistry. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 139, n. 4, p. 3-4, Apr 2008.
- SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299-312, Aug 2010.
- SILVA, A. et al. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15 catalyzed propanoic acid esterification. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 205, p. 498-504, May 2017.
- SILVA, A. C. Fotocatalisadores Heterogêneos Magnéticos baseados em óxido de ferro para produção de hidrogênio via fotólise da água ou para oxidação de compostos orgânicos. Belo Horizonte, **UFMG**, 2013.
- SILVA, A. C. et al. Heterogeneous catalyst based on peroxo-niobium complexes immobilized over iron oxide for organic oxidation in water. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 107, n. 3-4, p. 237-244, Sep 2011.
- SIMEONIDIS, K. et al. Implementing nanoparticles for competitive drinking water purification. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 705-719, Jun 2019.
- SPENCER, M. J. S. et al. Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces. **Surface Science**, v. 513, n. 2, p. 389-398, Jul 2002.
- TAVARES, T. S. et al. Soybean peroxidase immobilized on delta-FeOOH as new magnetically recyclable biocatalyst for removal of ferulic acid. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 1, p. 97-106, Jan 2018.
- TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 7, Feb 2009.
- TORRES, M. et al. Quasiperiodic Bloch-like states in a surface-wave experiment. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 11, p. 4, Mar 2003.
- TOZINI, D. et al. Charge difference calculation in Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interfaces from DFT results. **International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, Sam - Conamet 2014**, v. 9, p. 612-618, 2015.
- TRESINTSI, S. et al. Tetravalent Manganese Feroxyhyte: A Novel Nanoadsorbent Equally Selective for As(III) and As(V) Removal from Drinking Water. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 17, p. 9699-9705, Sep 2013.
- VANDERBILT, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials In A Generalized Eigenvalue Formalism. **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892-7895, Apr 1990.
- VERNEKAR, D.; JAGADEESAN, D. Tunable acid-base bifunctional catalytic activity of FeOOH in an orthogonal tandem reaction. **Catalysis Science & Technology**, 5, n. 8, p. 4029-4038, 2015.

WANG, H. Q.; LI, H. F. Probing the structural and electronic properties of Al-doped small niobium clusters. **Chemical Physics Letters**, v. 554, p. 231-235, Dec 2012.

WANG, J. J. et al. Earth-abundant transition-metal-based bifunctional catalysts for overall electrochemical water splitting: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 819, 153346, Apr 2020.

WEBER, J. L. et al. Effect of proximity and support material on deactivation of bifunctional catalysts for the conversion of synthesis gas to olefins and aromatics. **Catalysis Today**, v. 342, p. 161-166, Feb 2020.

WU, S. J. et al. Cr(VI) removal by mesoporous FeOOH polymorphs: performance and mechanism. **Rsc Advances**, v. 6, n. 85, p. 82118-82130, 2016.

WU, T. et al. A highly sensitive and selective fluorescence biosensor for hepatitis C virus DNA detection based on delta-FeOOH and exonuclease III-assisted signal amplification. **Talanta**, v. 209, 120550, Mar 2020.

YALCIN, O.; ONAL, I. DFT investigation of high temperature water gas shift reaction on chromium-iron mixed oxide catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 34, p. 19563-19569, Nov 2014.

YUN, Y. S. et al. Rational Design of a Bifunctional Catalyst for the Oxydehydration of Glycerol: A Combined Theoretical and Experimental Study. **Acs Catalysis**, v. 5, n. 1, p. 82-94, Jan 2015.

ZHANG, H. *et al.* Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 26, 109296, Oct 2019.

ZHANG, H. X. et al. Enhanced removal of lomefloxacin based on peroxymonosulfate activation by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/delta-FeOOH composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 834-844, Aug 2019.

ZHANG, X. W. et al. Amine-based CO<sub>2</sub> capture aided by acid-basic bifunctional catalyst: Advancement of amine regeneration using metal modified MCM-41. **Chemical Engineering Journal**, v. 383, 123077, Mar 2020.

ZHANG, Y. Z. et al. Preparation of FeOOH/Cu with High Catalytic Activity for Degradation of Organic Dyes. **Materials**, v. 12, n. 3, 338, Feb 2019.

ZHAO, D. L. et al. Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in an alternating current magnetic field for localized hyperthermia. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 469, n. 1-2, p. 215-218, Feb 2009.

ZHOU, L.; HE, B. Z.; HUANG, J. C. One-Step Synthesis of Robust Amine- and Vinyl-Capped Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Polymer Grafting, Dye Adsorption, and Catalysis. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 17, p. 8678-8685, Sep 2013.

## SEGUNDA PARTE – ARTIGO

BULK AND SURFACE THEORETICAL INVESTIGATION OF Nb-DOPED  $\delta$ -FeOOH AS A  
PROMISING BIFUNCTIONAL CATALYST

(Artigo submetido no periódico *The Journal of Physical Chemistry C*)

## ABSTRACT

The development of bifunctional catalysts is of great interest in fine chemistry, since they are capable of promoting multicatalytic reactions involved in several important industrial processes. Iron oxyhydroxides have been identified as low-cost bifunctional catalysts. However, their applications are limited due to their weak acid character. Thus, elaborated modifications of these systems can significantly contribute to increasing their activities and selectivity. This work consists in the study, through computer simulations, of the properties of the bulk and the surface of ferroxhyte ( $\delta$ -FeOOH) doped with niobium, as a potential bifunctional catalyst. The calculations were performed by using the Density Functional Theory, with Hubbard correction (DFT+U), and plane waves. The U value for the iron atom in the  $\delta$ -FeOOH structure was determined, for the first time, in this work. We identified the formation of stronger van der Waals interactions among the doped  $\delta$ -FeOOH layers, which can increase the thermal stability of the catalyst. In addition, Nb insertion occurred preferentially on the surface of the oxyhydroxide, suggesting the formation of a large number of new active sites. Evidence has been found that the presence of Nb increases Brønsted acidity and gives rise to new Lewis acid sites on the catalyst surface.

KEYWORDS: DFT, Heterogeneous Catalysis, ferroxhyte, niobium, delta-FeOOH.

## 1. INTRODUCTION

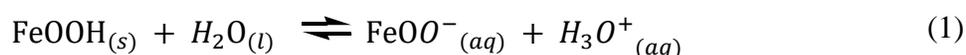
In recent years, we have witnessed a considerable increase in interest in the development of bifunctional catalysts. The search for these materials is the focus of current academic and industrial efforts, since their use can transform the mechanisms of processes, improving the formation of products of great importance<sup>1-4</sup>.

Bifunctional catalysts are especially useful for the synthesis and conversion of organic compounds<sup>1, 5-8</sup>, environmental remediations,<sup>9</sup> and for the production of biofuels, from non-edible raw materials<sup>2, 10, 11</sup>, and other forms of clean energy<sup>3, 12, 13</sup>. A common feature among many of these processes is that they require different types of reactions to occur until reaching the final product. Some of them constitute a reaction stage that occurs in the presence of acid sites, followed by another that requires basic sites, or vice versa<sup>5, 9</sup>. Other combinations may be necessary, such as the cooperation between Lewis acid sites and Brønsted acid sites<sup>3, 14</sup>.

It is common to find in the literature the use of mixtures of catalysts to achieve multicycatalytic reactions, in which two or more catalysts act independently. However, the process of converting inputs in two or more stages is complicated and expensive<sup>15</sup>. In this regard, bifunctional catalysts present a powerful alternative, as they have different types of active sites on their surface, which promote different reaction mechanisms that can take place sequentially or simultaneously, leading to direct conversion into the product of interest<sup>3</sup>.

Metal oxyhydroxides were described by Cornell and Schwertmann, in 2003, as cheap and easily synthesized bifunctional catalysts<sup>16</sup>. Later, Vernekar and Jagadeesan verified the acid-base

bifunctional capacity of iron oxyhydroxides (FeOOH), by performing sequential reactions of Henry's deacetylation and condensation in one-pot<sup>17</sup>. Studies of the surface of the oxyhydroxides show that FeOOH species exist in chemical equilibrium with FeOO<sup>-</sup>, as described in Equation 1:



Among the materials of this class, feroxyhyte ( $\delta$ -FeOOH) stands out for a large amount of hydroxyl groups present on the surface and inside its layered structure. In addition, other properties of this oxyhydroxide phase make it particularly interesting for catalytic applications, mostly because it is a semiconductor material, with a well-defined band interval equal to 2.2 eV<sup>18, 19</sup>, magnetic and with high specific surface area<sup>18, 19</sup>.

Liu and collaborators achieved great results at water separation using  $\delta$ -FeOOH. The authors consider feroxyhyte performance as a bifunctional catalyst as one of the best reported to date<sup>20</sup>.

However, the low acid character of iron compounds limits their use as catalysts for multicyclic reactions that require the presence of Lewis or Brønsted acid sites, such as dehydration, dehydrogenation, isomerization, among others<sup>21</sup>. Thus, the modification by substituting Fe for other metals can be an alternative to seek the careful architecture of the nature of the surface active sites and significantly change the activity and selectivity of the catalysts<sup>2</sup>.

Some studies show that the doping with niobium, Nb, can cause significant changes in the catalytic properties of iron oxides. Oliveira and collaborators found that the modification of hematite with Nb increases the surface acidity, increasing the conversion rate of isopropanol and the selectivity of the catalyst for the dehydration product<sup>22</sup>. In fact, compounds containing niobium exhibit strong acidity. The hydrated niobium oxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) has Brønsted and Lewis acid sites, and its acid strength is equivalent to 70% of the acidity of sulfuric acid and is therefore widely used in reactions of dehydration, dehydrogenation, esterification, alkylation, isomerization, among others<sup>23</sup>.

In view of the exposed so far, it is considered that  $\delta$ -FeOOH-based systems modified with niobium consist of promising bifunctional catalysts to be studied. These materials have already been synthesized and shown to be active in the photocatalytic degradation of organic contaminants<sup>24</sup> and in the conversion of aniline to azoxybenzene<sup>25</sup>.

Despite the enormous potential of  $\delta$ -FeOOH-based compounds for various medicinal<sup>26-28</sup>, technological<sup>29</sup> and catalytic<sup>21</sup> applications, detailed information on their characteristics is restricted. Many of these characteristics are difficult to obtain experimentally, sometimes depending on advanced techniques. The modeling and computational simulation of periodic models has been an ally in this regard. Through it, we can determine the energy involved in the formation of crystals and surfaces, understand electronic and structural properties, and predict the influence of defects in the activity and selectivity of catalysts<sup>30, 31</sup>. Few theoretical studies on ferroxhyte are found in the literature<sup>18, 20, 28, 29, 32</sup>. In this work, we investigate, through computer simulations, the stability, structure, and electronic properties of the bulk and the surface of pure

and Nb-doped  $\delta$ -FeOOH, in order to contribute to the design and development of bifunctional catalysts.

## 2. THEORETICAL METHODS

All calculations were performed by using the ab initio VASP simulation computer code<sup>33, 34</sup>, employing the Density Functional Theory (DFT), under periodic boundary conditions. The Projector Augmented-Wave method, PAW<sup>35</sup>, was used with a cutting energy equal to 500eV. The functional GGA-PBE<sup>36</sup> was chosen to describe the exchange and correlation term as a function of spin density. The  $\delta$ -FeOOH structure was built based on the model by Drits et al<sup>37</sup>, in which the trigonal unit cell has a P3m1 spatial group, and network parameters  $a = b = 2.947$  and  $c = 4.56\text{\AA}$ . The coordinates for the Fe, O and H atoms, for this model, can be found in the work of Sestu and collaborators<sup>38</sup>.  $9 \times 9 \times 6$  mesh were necessary for the convergence of the structure [Figure S1]. In order to properly represent the layered structure of  $\delta$ -FeOOH, it was necessary to consider the contribution of van der Waals (vdW) interactions. The Tkatchenko and Scheffler method<sup>39</sup> was used to include the effects of vdW interactions on the total energy of the DFT calculation. The on-site correction in the Coulombian interaction, DFT+U, was used to describe highly correlated electrons precisely. The Hubbard parameter, U, for the iron atom, was determined by means of an empirical adjustment, comparing the theoretical results with experimental values of the  $\delta$ -FeOOH band gap. This analysis was carried out by means of Density of States (DOS) calculations, varying U from 1.1 to 5.1 eV.

### 2.1 Nb - doped bulk $\delta$ -FeOOH models

For the study of the Nb-doped  $\delta$ -FeOOH bulk, a  $2 \times 2 \times 4$  supercell was built from the primitive cell with 16 minimum  $\delta$ -FeOOH formulas, totaling 16 Fe atoms, 32 oxygen atoms and 16 hydrogen atoms. Due to the similarity in the size of the Fe and Nb atoms, the doping was

performed in a substitutional form of 1 and 2 atoms, per unit cell, resulting in oxyhydroxides with dopant percentage of 6.37% w/w of Nb (Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37%) and 12.8% w/w of Nb (Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8%), respectively. The structures were completely relaxed by using 5 x 5 x 3 k-points. A value of  $U = 0$  was used for Nb atoms, as it is a closed-shell. The value of  $U = 0$  for the Nb atom was chosen based on other studies involving the doping of Nb in iron oxides<sup>40</sup>.

The doping energy,  $E_{dop}$ , per Nb atom, was calculated according to Equation 2:

$$E_{dop} = \frac{1}{n} [E_{Nb/\delta-FeOOH} - E_{\delta-FeOOH} + n \mu_{Fe} - n \mu_{Nb}] \quad (2)$$

wherein,  $E_{Nb/\delta-FeOOH}$  and  $E_{\delta-FeOOH}$  correspond to the total energy of the bulk of the Nb/ $\delta$ -FeOOH and  $\delta$ -FeOOH systems, respectively;  $n$  represents the number of substituted atoms and  $\mu_{Fe}$  and  $\mu_{Nb}$  are the chemical potentials of the Fe and Nb atoms, respectively. For most elements, the chemical potentials are equal to the total energies of the DFT of each atom in its pure state structure and in the equilibrium situation at zero Kelvin and zero Pascal.

## 2.2 Surface Models

To investigate the surface properties of ferrioxyhyte, three different surface models were built from low Miller index cleavage planes, with vectors (h k l) equal to (1 0 0), (0 1 0) and (0 0 1). In the models, the periodicity in the **ab** directions was maintained, while in the **c** direction, a 20Å vacuum region was inserted among the adjacent slabs, in order to simulate the 2D structure, see Figure 4. Previous studies report that vacuum regions of 15 to 20Å are sufficient simulations of similar 2D structures<sup>29</sup>. The thickness of the slabs, necessary to minimize the interaction between

the upper and lower terminations, was defined by means of a convergence test by using the surface energy as a parameter (Figure S2). The convergence is achieved when the increase in the thickness of the slab promotes a variation in surface energy of less than  $0.01 \text{ J.m}^{-2}$ .<sup>41</sup> Thus, it is verified that 10.04, 7.32 and 11.70Å are sufficient to guarantee the effectiveness in calculating the surfaces (1 0 0), (0 0 1) and (0 1 0), respectively. In all cases, only the relaxation of the upper half of the atomic layers of the slab was allowed, while the innermost layers were kept fixed during ionic relaxation.

The stability of the proposed *slabs* models was assessed by determining the cleavage energy and surface energy. The cleavage energy corresponds to the energy involved in the simple process of cutting the bulk to form the surface and is calculated by Equation 3.

$$E_{\text{cleavage}} = \frac{E'_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (3)$$

where  $E_{\text{cleavage}}$  is the cleavage energy,  $E'_{\text{slab}}$  is the energy of the *slab* with the non-relaxed atomic positions,  $E_{\text{bulk}}$  is the energy of the optimized bulk,  $n$  is the ratio between the number of atoms in the *slab* and the *bulk*.  $A$  is the surface area.

The surface energy corresponds to the surface formation energy from the bulk and is calculated according to Equation 4.

$$E_{\text{surface}} = \frac{E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}}{2A} \quad (4)$$

wherein,  $E_{surface}$  is the surface energy,  $E_{slab}$  is the energy of the *slab* with the atomic positions relaxed.

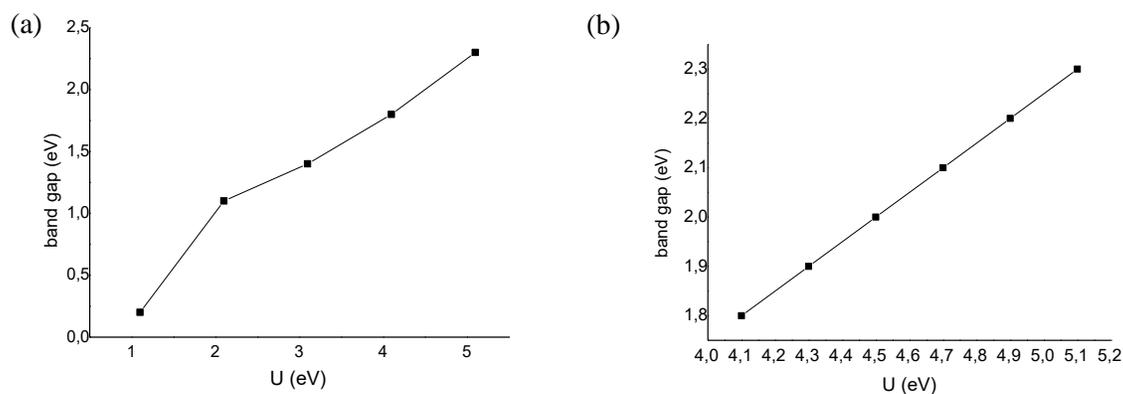
For the study of the influence of doping on the surface properties of  $\delta$ -FeOOH, an isomorphic substitution of an Fe atom of the upper layer of the surface (0 0 1) by one of Nb was performed, forming the system (0 0 1)<sub>Nb</sub>. The doping energy of the surface was calculated by Equation 1, in which, in this case,  $E_{\delta-FeOOH}$  and  $E_{Nb/\delta-FeOOH}$  correspond to the total energy of the *slab* (0 0 1) and *slab* (0 0 1)<sub>Nbs</sub>, respectively.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 $\delta$ -FeOOH

DFT is useful for investigating the properties of different semiconductors. However, it can fail to describe the electronic states of certain crystalline systems by underestimating the band gap values of these materials. In fact, the Density of States (DOS) calculated, for  $\delta$ -FeOOH, using the functional GGA-PBE (Figure S3) shows a profile inconsistent with the experimental values of band gap described in the literature: 2.2 eV<sup>18, 19</sup>, since there was no band interval. The Hubbard parameter, U, promotes an adjustment in the interaction among strongly correlated valence orbitals, providing more reliable results when describing solids with many electrons. Theoretical studies are found in the literature using U values that range from 2 to 6 eV for Fe atoms in semiconductor crystals<sup>42</sup>. The magnitude of this parameter depends on the structure and conditions in which the crystals are described. In this work, it was determined, for the first time, the value of U for the Fe atom in the  $\delta$ -FeOOH structure.

The dependence of the band gap value with the variation of  $U$  is shown in Figure 1(a). Through the results obtained, it was observed that the experimental value could be better described using of  $U$  between 4.1 and 5.1 eV. Thus, for a precise determination, the same analysis was performed, in this range, with  $U$  varying at smaller intervals, from 0.2 eV [Figure 1(b)], thus allowing us to infer that the use of  $U = 4.9$  eV provides a better description of the electronic properties of the material. The DOS profiles, calculated in the described analysis, can be seen in Figures S3 and S4. All calculations performed later were parameterized with a value of  $U = 4.9$  eV.



**Figure 1.** Graphs of the band gap variation as a function of  $U$ , for  $U$  values between (a) 1.1 and 5.1 eV; (b) 4.1 and 5.1 eV.

Table 1 describes the structural parameters of  $\delta$ -FeOOH, obtained by the DFT and DFT+ $U$  methods, with and without the contribution of the van der Waals interaction. The measures did not undergo significant changes with the incorporation of  $U$ . However, the network parameters became closer to those described experimentally<sup>37</sup>. The inclusion of the vdW interaction effects in the DFT calculation resulted, in general, in a decrease in the structural parameters of  $\delta$ -FeOOH, which is

due to the attractive character of this correction. There was a greater influence on the values of parameter “c”, consequently a decrease in the distance among layers, which shows that the inclusion of the correction considered, in fact, the fluctuations in charge densities among the non-binding fragments.

**Table 1.** Network parameters and binding distances, in Å, calculated for  $\delta$ -FeOOH trigonal unit cell.

Parameter	DFT	DFT/vdW	DFT + U (U= 4.9eV)	DFT + U/vdW (U= 4.9eV)	Experimental <sup>37</sup>
<b>a, b</b>	2.89	2.89	2.92	2.92	2.95
<b>c</b>	4.48	4.37	4.49	4.38	4.56

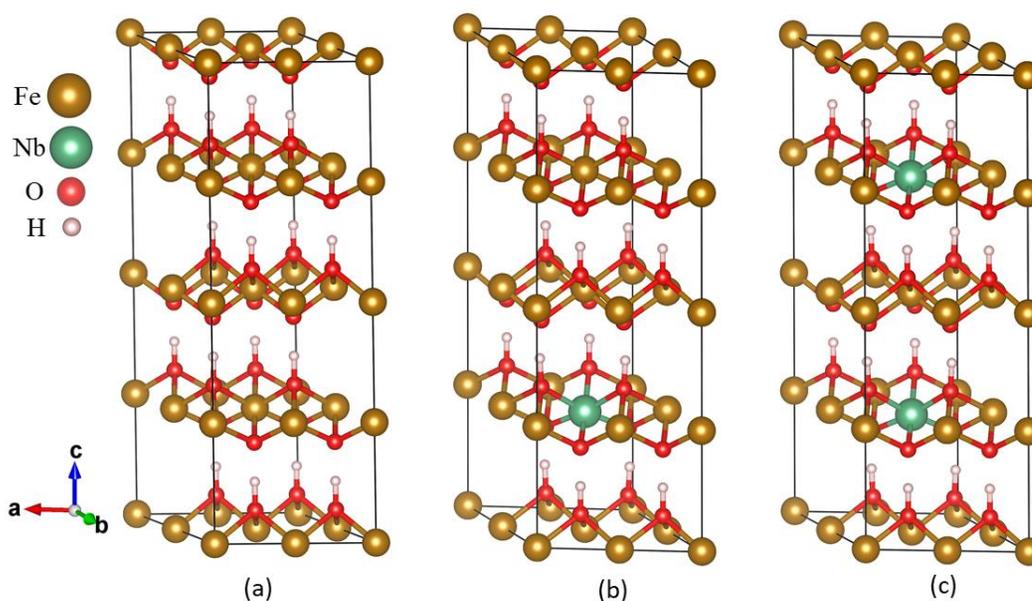
### 3. 2 Nb-doped bulk $\delta$ -FeOOH results

The study of the Nb-doped  $\delta$ -FeOOH bulk were carried out using the 2x2x4 supercell. Before the construction of bulk doped models, the position of the ferroxhyte layers, in relation to each other, has been adjusted according to the most stable structure described by Khan and collaborators<sup>29</sup>.

As the formation of modified  $\delta$ -FeOOH systems is, from an experimental point of view, difficult to obtain, the calculation of doping energy can contribute to assessing the difficulty/ease of incorporating the dopant into the material. The doping energies calculated for the Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37% and Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8% systems were, in this order, -6.756 eV and -6.9289 eV, per substituted Nb atom. The negative  $E_{\text{dop}}$  values indicate that the formation energies of the doped systems are lower than that of the pure solid. Therefore, it is possible to suggest that the introduction of the Nb atom into the  $\delta$ -FeOOH structure is thermodynamically favorable. When comparing the two doped structures, it is verified that the doping energy for the system with two niobium atoms

is even lower. Thus, we can infer that the increase in the dopant percentage, within the studied proportions, thermodynamically favors the formation of the solid.

The structure of the relaxed supercell of  $\delta$ -FeOOH and doped systems are shown in Figure 2. The substitution of the first Nb atom was done arbitrarily, while the insertion of the second Nb atom was done in order to leave the dopants equally distributed.



**Figure 2.** Representation of the structure of the systems (a)  $\delta$ -FeOOH (b) Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37% and (c) Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8%. The colors of the atoms represented here are used as a pattern in all figures in this work.

Due to the structural complexity of ferrioxyhyte, the bonds lengths among atoms are difficult to determine by experimental methods. Thus, the theoretically predicted values can be of great importance for further elucidation of the properties of this oxyhydroxide and the doped material. The network parameters and the binding distances of the structures are shown in Table 2. The introduction of Nb promotes small structural variations in the  $\delta$ -FeOOH crystal, another favorable

indicator for doping effectiveness. This result was expected, since Fe and Nb are close in size. On the other hand, the introduction of the second Nb atom does not cause structural effects, compared to the material with 6.37% w/w of Nb.

Although small, the changes in the structure caused by doping can significantly influence the characteristics of the material. An increase in the parameters  $a$  and  $b$  and a decrease in  $c$  with doping are observed. The variation in  $a$  and  $b$  may be related to the increased M-O bond in doped systems, wherein M refers to metals, Fe or Nb, at the doping site. The decrease in the value of  $c$  can be attributed to the approximation among the  $\delta$ -FeOOH layers, also verified by the decrease in the distance between the hydrogen and oxygen atoms of adjacent layers,  $d(\text{H}\sim\text{O})$ . This observation implies that the doped systems have stronger vdW interactions, among the layers, when compared to the undoped structure. Such a characteristic may have important implications for the properties of the material, such as thermal stability. Experimentally, the thermal degradation of  $\delta$ -FeOOH begins to take place at low temperatures<sup>43</sup>. The formation of stronger vdW interactions, with the insertion of the dopant, can make it difficult for the hydroxyls to escape from the bulk, making it necessary to insert a greater amount of heat. The low thermal stability of feroxyhyte limits its usage as a catalyst in several relevant bifunctional reactions, which require high temperatures to occur, thus, it is clear the important role of doping in the properties of the material. Silva and collaborators also identified evidence that the presence of Nb stabilizes the feroxyhyte structure<sup>24</sup>. They observed that the temperature, of  $\text{Fe}^{3+}$  reduction in the  $\delta$ -FeOOH structure to form magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), increases from 450°C to 500°C with the insertion of Nb as a dopant.

**Table 2.** Network parameters and binding distances, in Å, calculated for 2x2x4  $\delta$ -FeOOH supercell and doped systems.

	a=b	c	V	d(M-O)	d(H~O)int. of vdW
$\delta$ -FeOOH	5.78	17.62	597.82	2.00	1.44
Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37%	5.84	17.56	598.89	2.03	1.40
Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8%	5.84	17.56	598.89	2.03	1.40

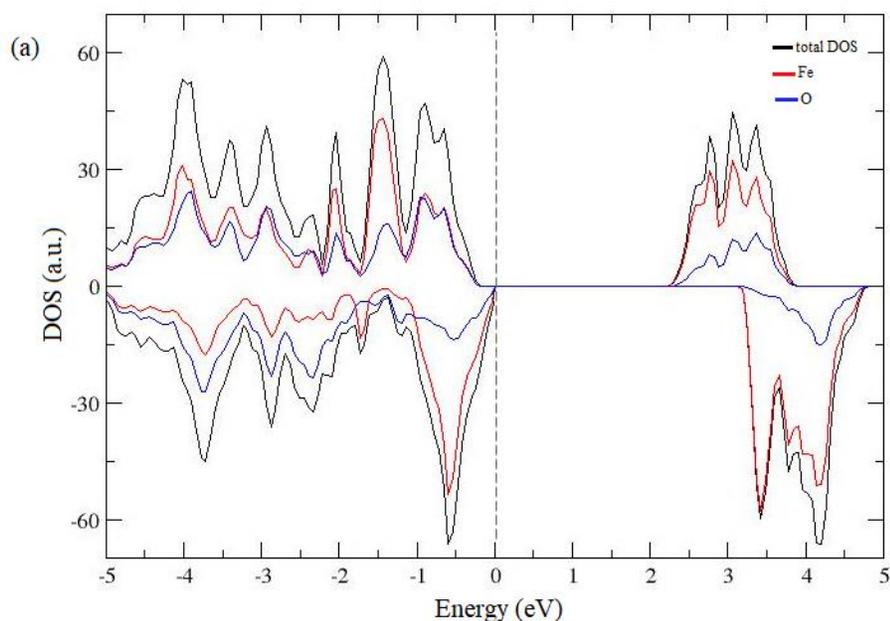
The magnetic and electronic properties of the systems were also studied. A magnetization of 16.0  $\mu$ B per  $\delta$ -FeOOH cell was found, which implies that the model built reproduces the magnetic behavior of the material. The insertion of Nb increases the magnetic moment to 47.6  $\mu$ B and 65.5  $\mu$ B, per cell, of the Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37% and Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8% systems, respectively. The magnetic behavior can be confirmed by means of the non-degenerate profile of the spin-up and spin-down states that characterize the electronic structure of the materials, shown by the density of states (DOS) calculated for the systems (Figure 3).

From the DOS analysis of the Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37% system, Figure 3 (b), it is observed that the insertion of one dopant atom in the supercell caused the appearance of metallic states crossing the Fermi level.

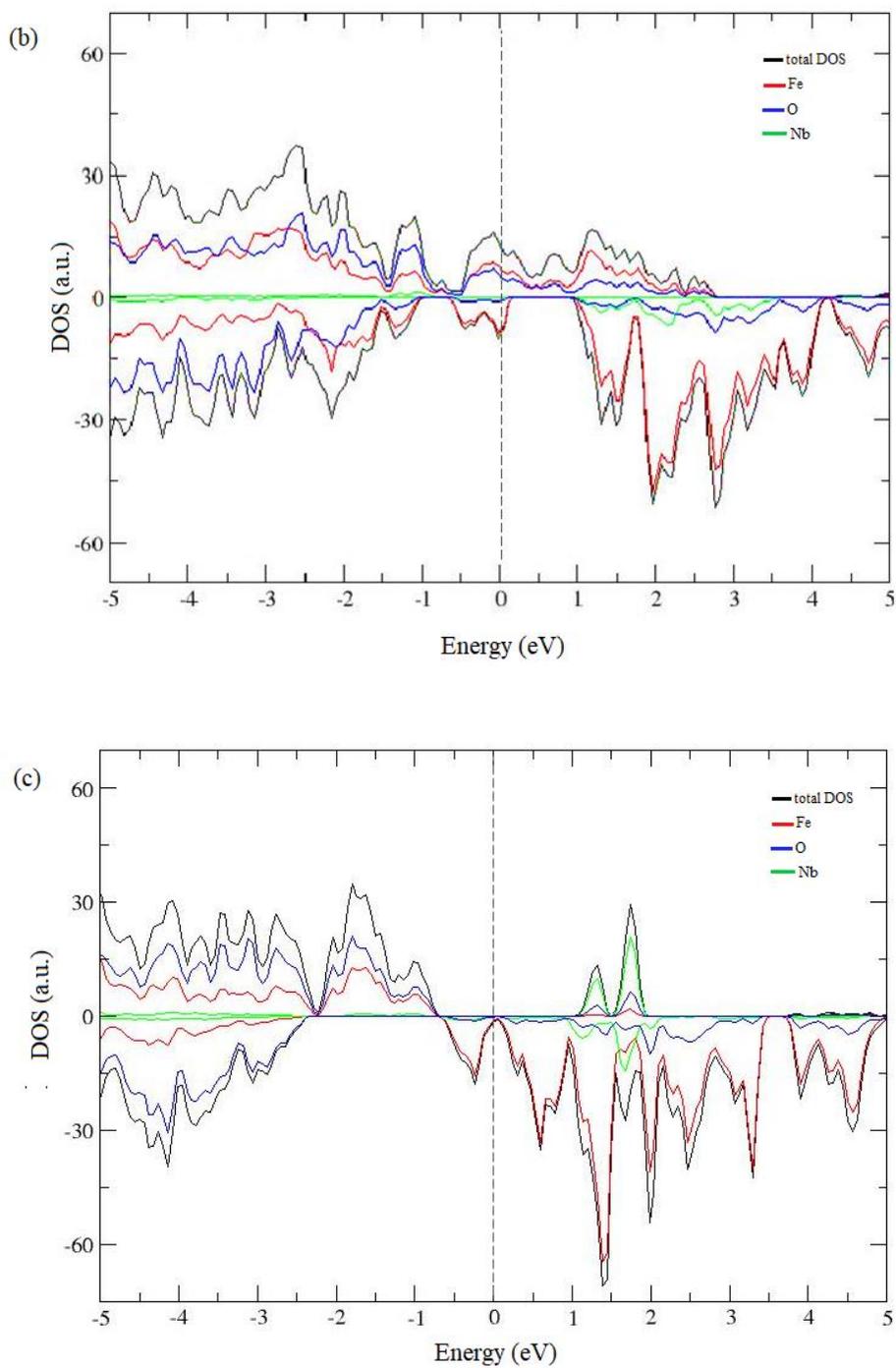
The increase in the dopant percentage has an influence on the electronic behavior of the material. As can be observed in Figure 3(c), the DOS profile of the Nb/ $\delta$ -FeOOH 12,8% system exposes a half-metallic (HM) gap of 1.6 eV, in which the Nb atom spin-up states occupy the region of minimum energy of the BC. The half-metallicity is verified by the conductor behavior of the iron atoms spin-down components, while there is a gap in the density of states for the other spin orientation at the Fermi level. The HM nature, achieved by adding Nb to  $\delta$ -FeOOH, is particularly interesting for technological applications in which feroxyhyte is already studied, especially for the

construction of spintronic devices, used in the development of computational technologies, including new types of storage media and magnetic memory devices<sup>29</sup>.

In addition, there is evidence that the doping performed was n-type, this is because there was a shift in the Fermi level, getting closer to the conduction band.



**Figure 3.** Density of States (DOS) calculated considering the spin density for (a)  $\delta$ -FeOOH (b) Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37% (c) Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8%. The Fermi Level (energy = zero) is indicated by the dashed line. Continued on Next Page.



**Figure 3.** Density of States (DOS) calculated considering the spin density for (a)  $\delta$ -FeOOH (b) Nb/ $\delta$ -FeOOH 6.37% (c) Nb/ $\delta$ -FeOOH 12.8%. The Fermi Level (energy = zero) is indicated by the dashed line.

### 3.3 $\delta$ -FeOOH and Nb/ $\delta$ -FeOOH surface results

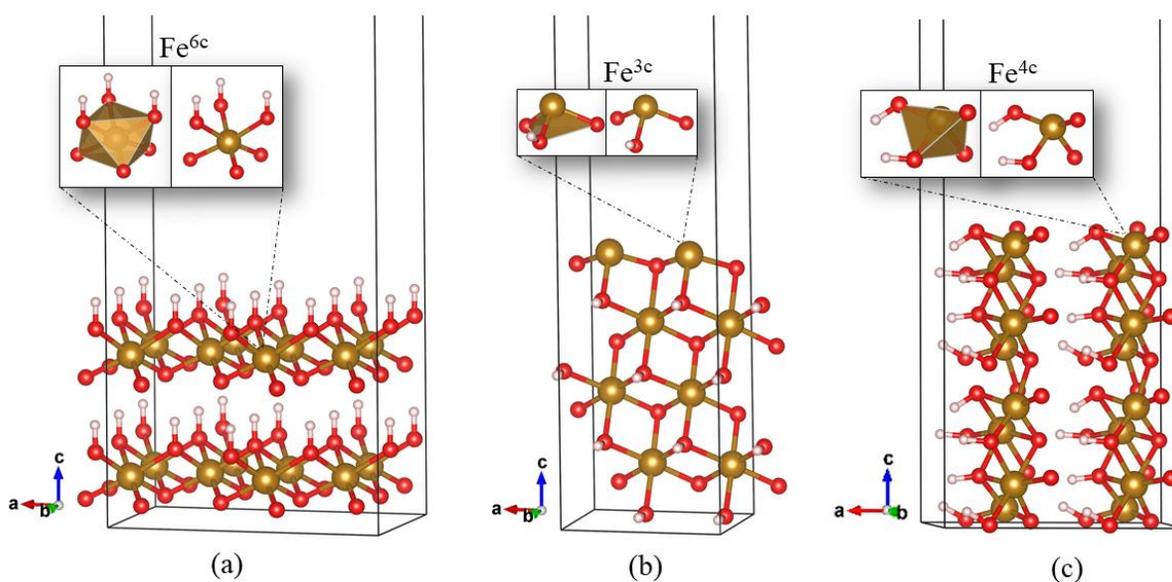
The stability of slabs may have as indicative the energy values related to their formation, along with structural factors, especially those related to the disposition of atoms exposed on the surface. The cleavage energies, surface energies, and the coordination number of the exposed iron atoms, in each of the models, are shown in Table 3. The values of  $E_{\text{cleavage}}$  and  $E_{\text{surface}}$  are always positive, however, smaller measurements of these magnitudes correspond to more stable surfaces. The decreasing order of the energy values, calculated by the non-relaxed surfaces ( $E_{\text{cleavage}}$ ) provide the increasing order of stability of the models:  $(1\ 0\ 0) < (0\ 1\ 0) < (0\ 0\ 1)$ . As expected, all three surfaces show a decrease in energy after relaxation ( $E_{\text{surface}}$ ), however, the order of stability remains the same. The decrease in surface energy after relaxation is, in this order, 4.1%, 36.2%, and 7.5%, for the surfaces  $(0\ 0\ 1)$ ,  $(0\ 1\ 0)$  and  $(1\ 0\ 0)$ . The magnitude of this percentage indicates the contribution that the mobility of atoms, of the outermost layers, exerts in order to minimize energy during relaxation, a quantity also expressed, by some authors, in the form of relaxation energy<sup>44</sup>.

**Table 3.** Surface formation energies and coordination of superficial Fe atoms of  $\delta$ -FeOOH in different cleavage planes.

Surface	Cleavage Energy ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Surface Energy ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Coordination of Fe atoms
(0 0 1)	1.23	1.18	6
(0 1 0)	2.98	1.90	4
(1 0 0)	3.35	3.10	3

In the bulk of  $\delta$ -FeOOH, each iron atom covalently bonds to six non-coplanar oxygen atoms, becoming centers of octahedrons. Atoms on the surface acquire different configurations, which depend on the cleavage plane and the termination of the slab. The structural properties

resulting from the cleavage of the bulk play a significant role in the stability of the slabs. The relaxed structures of the three surface models are shown in Figure 4. The surface (1 0 0) exposes Fe atoms at the vertex of a trigonal pyramid, with coordination 3,  $\text{Fe}^{3c}$ , and oxygen atoms,  $\text{O}^{3c}$ , are exposed. The model (0 1 0) exposes coordinated iron atoms 4,  $\text{Fe}^{4c}$ , and two different types of  $\text{O}^{3c}$ . The surface (0 0 1), in turn, exposes iron, oxygen and hydrogen atoms with the same configuration as the bulk,  $\text{Fe}^{6c}$ ,  $\text{O}^{3c}$ ,  $\text{H}^{1c}$ . This analysis can explain the stability order of the models, since surfaces with atoms of low coordination are less stable, tending, in some cases, to reconstruct<sup>41</sup>.



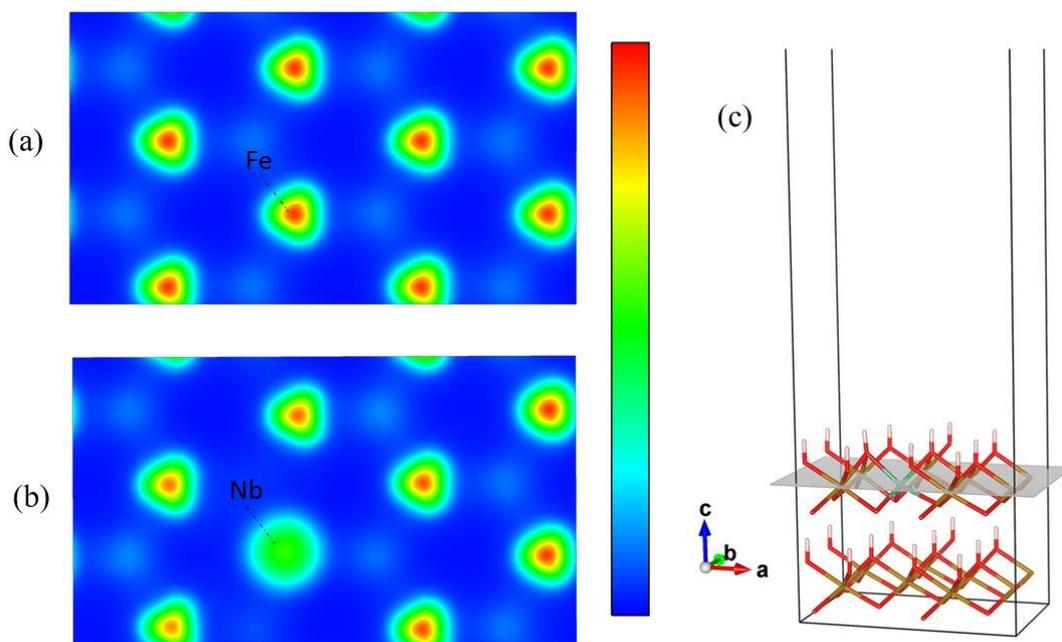
**Figure 4.** Representation of the optimized structures of the surfaces (a) (0 0 1), (b) (1 0 0) and (c) (0 1 0).

Once the surface (0 0 1) was defined as the most stable for feroxyhyte, this model was used to study the influence of niobium on the surface properties of the material. The formation of the doped surface is thermodynamically stable since the calculated doping energy was -65.79 eV. The highly negative  $E_{\text{dop}}$  value of  $(0 0 1)_{\text{Nb}}$  indicates that the incorporation of Nb into the surface of the

oxyhydroxide is more favorable than in bulk. This result suggests that a large number of active sites, with characteristics different from those present in the original catalyst, can be formed with doping. Such characteristics will depend, among other aspects, on the structural and electronic modifications close to these sites.

From a structural point of view, it was observed that the binding distance between oxygen and hydrogen from the upper surface layer increased from 0.97 in the system (0 0 1) to 0.98 Å in the system (0 0 1)<sub>Nb</sub>, which facilitates the exit of H<sup>+</sup> protons, increasing Brønsted acidity in the -OOH groups (Equation 1).

To investigate the electronic properties, the charge density of the surface atoms was calculated. The graphical representation of the 2D charge contour, of a plane *ab* fixed at *c* = 6.2Å, is shown in Figure 5. Compounds based on δ-FeOOH are known as materials that have a high negative surface charge<sup>45, 46</sup>. However, it is observed that, with the introduction of Nb, there is a decrease in the density of negative charge in the vicinity of the doping site, verified by the disappearance of red color in the region [Figure 5 (b)]. The most positive regions show that the formation of Lewis acid sites occurs with the insertion of the dopant. The presence of these sites can lead to different mechanisms from those expected for the non-doped catalyst, since they perform stronger interactions with negatively charged atoms of substrates, in processes that involve polar reactions<sup>22, 25</sup>. Oliveira and collaborators,<sup>22</sup> for example, suggest that the mechanism of isopropanol dehydration, catalyzed by Nb-doped hematite, is favored by the strong interaction that takes place between the pairs of non-binding electrons of the hydroxyl oxygen of the molecule with the surface niobium atoms, which facilitates the breakdown of the C-O bond to form propylene.



**Figure 5.** 2D graphic illustration of the charge densities calculated for models (a) (0 0 1) and (b) (0 0 1)<sub>Nb</sub>. The colors red and blue indicate, in this order, high and low charge density. (c) Representation of the location of the viewing plane of charge density in the slab cell.

Since the non-doped  $\delta$ -FeOOH activity in reactions involving Lewis and Brønsted acid sites is low, the modification with Nb can increase the bifunctional performance of the catalyst, especially in processes involving reaction steps of dehydration, dehydrogenation, isomerization, esterification, among others.

#### 4. FINAL REMARKS

The Density Functional Theory applicate made it possible to optimize the  $\delta$ -FeOOH structure considering the vdW interactions effects, in the total energy of DFT, and the on-site

correction in the Coulombian interaction, DFT+U. Through density of states (DOS) calculations, it was possible to determine the value of  $U = 4.9\text{eV}$  for the iron atom in the feroxyhyte structure.

Characteristics that lead to the improvement of the bifunctional activity and other catalytic properties of feroxyhyte, as a result of doping with Nb, were evidenced in this work. The main conclusions are presented, in summary, as follows:

The formation of the bulk of Nb-doped  $\delta\text{-FeOOH}$  is thermodynamically stable and the increase in the percentage of dopant, within the studied proportions, favors the introduction of the Nb atom.

The main structural change caused by the presence of dopant in the properties of  $\delta\text{-FeOOH}$  bulk is the formation of stronger vdW interactions among layers, result that indicates an increase in the thermic stability of the material. As for the electronic characteristics, it is observed there was the appearance of metallic states crossing the Fermi level with the insertion of a Nb atom in the  $\delta\text{-FeOOH}$  supercell and the presence a half-metallic gap with the increase of the dopant percentage. In addition, evidence of a n-type doping was found.

The stability order found for the studied FeOOH surfaces was:  $(1\ 0\ 0) < (0\ 1\ 0) < (0\ 0\ 1)$ . The most stable slab exposes atoms with the same coordination presented in the bulk.

The results of doping energy showed that the incorporation of Nb on the surface of the oxyhydroxide is more favorable than in bulk, suggesting the formation of a large number of new active sites.

On the surface, the presence of the dopant may favor the outputs of H<sup>+</sup> protons, increasing the Brønsted acidity of the superficial sites. In addition, the analysis of electronic properties revealed that the doping originates Lewis acid sites on the catalyst surface.

We believe that our results can contribute significantly to the understanding of phenomena involved in different reaction processes, in which pure or modified ferrosilite with Nb is used as a catalyst.

## SUPPORTING INFORMATION DESCRIPTION

Convergence of energy for the k-point set and for the thickness of the slabs; DOS calculated for  $\delta$ -FeOOH with different U values; structure and DOS calculated for the model constructed by the variation of the positions of the  $\delta$ -FeOOH layers.

## ACKNOWLEDGMENT

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. We are grateful for the support of Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). We would also like to thank the Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) for the computational facilities.

## REFERENCES

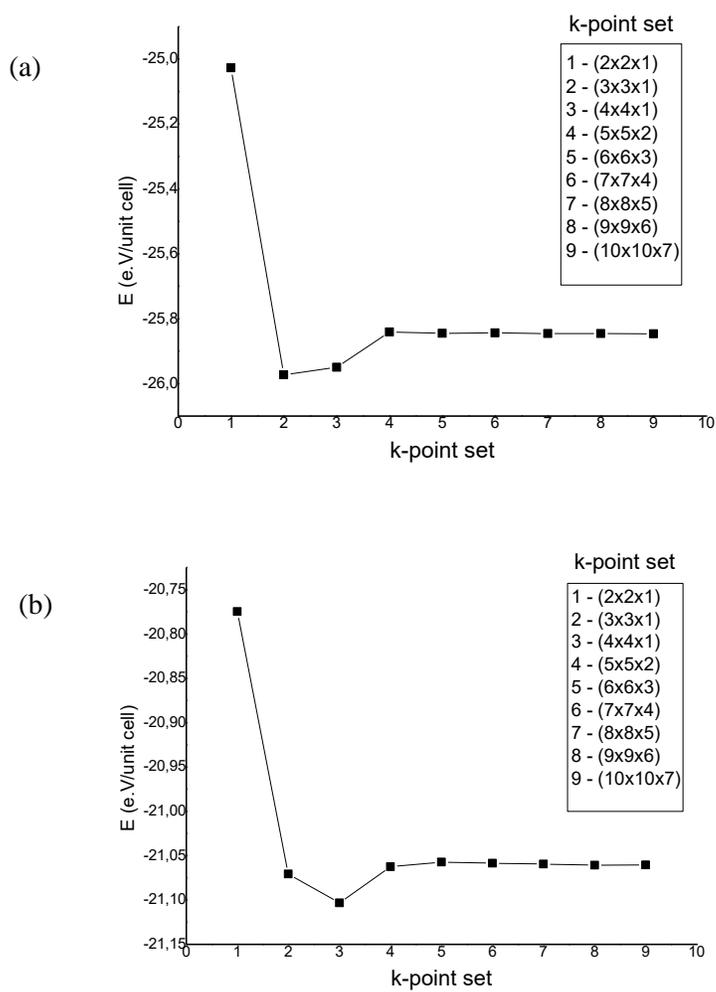
1. Kasipandi, S.; Bae, J. W., Recent Advances in Direct Synthesis of Value-Added Aromatic Chemicals from Syngas by Cascade Reactions over Bifunctional Catalysts. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 1803390.
2. Zhang, H.; Li, H.; Hu, Y. L.; Rao, K. T. V.; Xu, C. B.; Yang, S., Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2019**, *114*, 109296.

3. Wang, J. J.; Yue, X. Y.; Yang, Y. Y.; Sirisomboonchai, S.; Wang, P. F.; Ma, X. L.; Abudula, A.; Guan, G. Q., Earth-abundant transition-metal-based bifunctional catalysts for overall electrochemical water splitting: A review. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, *819*, 153346.
4. Wang, W.; Liu, C. J.; Wu, W., Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes: the effects of metal-acid balance and textural structure. *Catalysis Science & Technology* **2019**, *9*, 4162-4187.
5. Lacerda, L. C. T.; Pires, M. D.; Correa, S.; Oliveira, L. C. A.; Ramalho, T. C., Oxidative dehydration reaction of glycerol into acrylic acid: A first-principles prediction of structural and thermodynamic parameters of a bifunctional catalyst. *Chemical Physics Letters* **2016**, *651*, 161-167.
6. Liu, L. C.; Wang, B.; Du, Y. H.; Zhong, Z. Y.; Borgna, A., Bifunctional  $\text{Mo}_3\text{VOx}/\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for one-step conversion of glycerol to acrylic acid: Catalyst structural evolution and reaction pathways. *Applied Catalysis B-Environmental* **2015**, *174*, 1-12.
7. Martinez-Vargas, D. X.; Sandoval-Rangel, L.; Campuzano-Calderon, O.; Romero-Flores, M.; Lozano, F. J.; Nigam, K. D. P.; Mendoza, A.; Montesinos-Castellanos, A., Recent Advances in Bifunctional Catalysts for the Fischer-Tropsch Process: One-Stage Production of Liquid Hydrocarbons from Syngas. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2019**, *58*, 15872-15901.
8. Weber, J. L.; Krans, N. A.; Hofmann, J. P.; Hensen, E. J. M.; Zecevic, J.; de Jongh, P. E.; de Jong, K. P., Effect of proximity and support material on deactivation of bifunctional catalysts for the conversion of synthesis gas to olefins and aromatics. *Catalysis Today* **2020**, *342*, 161-166.
9. Zhang, X. W.; Huang, Y. F.; Yang, J.; Gao, H. X.; Huang, Y. Q.; Luo, X.; Liang, Z. W.; Tontiwachwuthikul, P. Amine-based  $\text{CO}_2$  capture aided by acid-basic bifunctional catalyst: Advancement of amine regeneration using metal modified MCM-41. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *383*, 123077.
10. Melero, J. A.; Morales, G.; Iglesias, J.; Paniagua, M.; Lopez-Aguado, C.; Wilson, K.; Osatiashtiani, A., Efficient one-pot production of gamma-valerolactone from xylose over Zr-Al-Beta zeolite: rational optimization of catalyst synthesis and reaction conditions. *Green Chemistry* **2017**, *19*, 5114-5121.
11. Zhang, L. X.; Tian, L.; Sun, R. J.; Liu, C.; Kou, Q. Q.; Zuo, H. W., Transformation of corncob into furfural by a bifunctional solid acid catalyst. *Bioresource Technology* **2019**, *276*, 60-64.
12. Hsieh, C. T.; Huang, C. L.; Chen, Y. A.; Lu, S. Y., NiFeMo alloy inverse-opals on Ni foam as outstanding bifunctional catalysts for electrolytic water splitting of ultra-low cell voltages at high current densities. *Applied Catalysis B-Environmental* **2020**, *267*, 118376.
13. Kuang, M.; Wang, Q. H.; Ge, H. T.; Han, P.; Gu, Z. X.; Al-Enizi, A. M.; Zheng, G. F., CuCoOx/FeOOH Core-Shell Nanowires as an Efficient Bifunctional Oxygen Evolution and Reduction Catalyst. *Acs Energy Letters* **2017**, *2*, 2498-2505.
14. Li, M. Z.; Wei, J. N.; Yan, G. H.; Liu, H.; Tang, X.; Sun, Y.; Zeng, X. H.; Lei, T. Z.; Lin, L., Cascade conversion of furfural to fuel bioadditive ethyl levulinate over bifunctional zirconium-based catalysts. *Renewable Energy* **2020**, *147*, 916-923.
15. Deleplanque, J.; Dubois, J. F.; Ueda, W., Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxyhydration of glycerol with mixed oxide catalysis. *Catalysis Today* **2010**, *157*, 351-358.
16. Cornell, R. M.; Schwertmann, U. The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrences, and uses. 2.ed, Weinheim, Germany: Wiley-VHC Verlag GmbH, **2004**.
17. Vernekar, D.; Jagadeesan, D., Tunable acid-base bifunctional catalytic activity of FeOOH in an orthogonal tandem reaction. *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 4029-4038.
18. Chen, P. Z.; Xu, K.; Li, X. L.; Guo, Y. Q.; Zhou, D.; Zhao, J. Y.; Wu, X. J.; Wu, C. Z.; Xie, Y., Ultrathin nanosheets of ferropyhyte: a new two-dimensional material with robust ferromagnetic behavior. *Chemical Science* **2014**, *5*, 2251-2255.
19. Pereira, M. C.; Garcia, E. M.; da Silva, A. C.; Lorencon, E.; Ardisson, J. D.; Murad, E.; Fabris, J. D.; Matencio, T.; Ramalho, T. D.; Rocha, M. V. J., Nanostructured delta-FeOOH: a novel photocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 10280-10282.

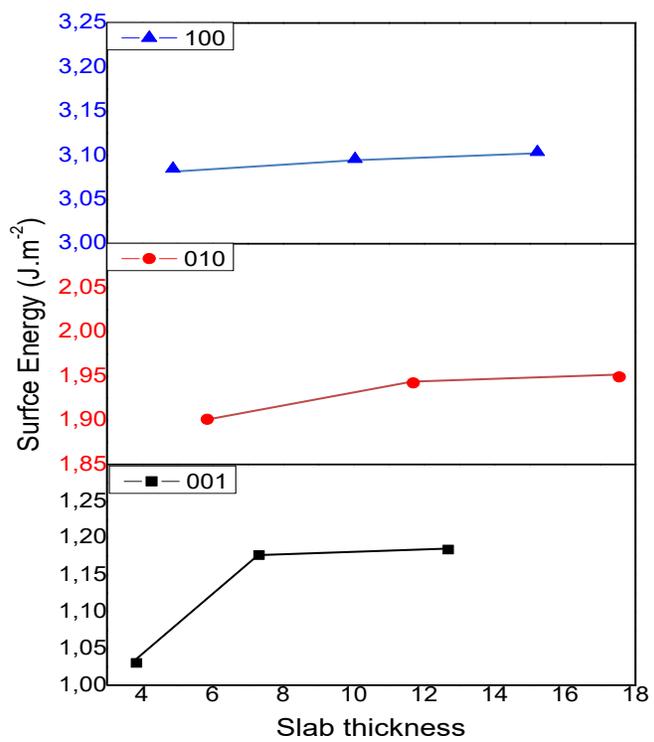
20. Liu, B.; Wang, Y.; Peng, H. Q.; Yang, R. O.; Jiang, Z.; Zhou, X. T.; Lee, C. S.; Zhao, H. J.; Zhang, W. J., Iron Vacancies Induced Bifunctionality in Ultrathin Feoxyhyte Nanosheets for Overall Water Splitting. *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1803144.
21. Pires, M. d. S.; Lacerda, L. C. T.; Corrêa, S.; Silva, T. C.; Castro, A. A.; Ramalho, T. PIRES, M. D. S. et al. Iron Oxides Applied to Catalysis. In: LONGO, E.; LA PORTA, F. A. Recent Advances in Complex Functional Materials. 1 ed. Springer International Publishing. p 409-425, **2017**.
22. Oliveira, L. C. A.; Zaera, F.; Lee, I.; Lima, D. Q.; Ramalho, T. C.; Silva, A. C.; Fonseca, E. M. B., Nb-doped hematites for decomposition of isopropanol: Evidence of surface reactivity by in situ CO adsorption. *Applied Catalysis a-General* **2009**, *368*, 17-21.
23. Author links open overlay panelSmmSsssb b mkkkbb SUM, Q. S., Qi SUM, Qing; Sum, Q. F., Yuchuan; Yang, H.; Auroux, A., Dehydration of methanol to dimethyl ether over Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NbOPO<sub>4</sub> catalysts: Microcalorimetric and FT-IR studies. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *275*, 183-193.
24. Silva, A. C., Fotocatalisadores Heterogêneos Magnéticos baseados em óxido de ferro para produção de hidrogênio via fotólise da água ou para oxidação de compostos orgânicos. Belo Horizonte, *UFMG*, **2013**.
25. Lima L. D. A., Batalha D. C.; Fajardo, H. V.; Rodrigues, J. L.; Pereira, M. C.; Silva A. C., Room temperature selective conversion of aniline to azoxybenzene over an amorphous niobium oxyhydroxide supported on  $\delta$ -FeOOH. *Catalysis Today* **2020**, *344*, 118-123.
26. Li, X.; Wu, T.; Fu, Y. Q.; Ding, X. L.; Li, Z. J.; Zhu, G. F.; Fan, J., A high sensitivity background eliminated fluorescence sensing platform for hyaluronidase activity detection based on Si QDs/HA-delta-FeOOH nanoassembly. *Biosensors & Bioelectronics* **2020**, *150*, 111928.
27. Wu, T.; Li, X.; Fu, Y. Q.; Ding, X. L.; Li, Z. J.; Zhu, G. F.; Fan, J., A highly sensitive and selective fluorescence biosensor for hepatitis C virus DNA detection based on delta-FeOOH and exonuclease III-assisted signal amplification. *Talanta* **2020**, *209*, 120550.
28. Correa, S.; Lacerda, L. C. T.; Pires, S. M.; Rocha, M. V. J.; Nogueira, F. G. F.; Silva, A. C.; Pereira, M. C.; Brito, A. D. B.; Cunha, E. F. F.; Ramalho, T. C., Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties of theoly(methylmethacrylate)/ $\delta$ -FeOOH Hybrid Material: An Experimental and Theoretical Study. *Journal of Nanomaterials* **2016**, 2462135.
29. Khan, I.; Hashmi, A.; Farooq, M. U.; Hong, J., Two-Dimensional Magnetic Semiconductor in Feoxyhyte. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 35368-35375.
30. Pinto, I. S. X.; Pacheco, P.; Coelho, J. V.; Lorencon, E.; Ardisson, J. D.; Fabris, J. D.; de Souza, P. P.; Krambrock, K. W. H.; Oliveira, L. C. A.; Pereira, M. C., Nanostructured delta-FeOOH: An efficient Fenton-like catalyst for the oxidation of organics in water. *Applied Catalysis B-Environmental* **2012**, *119*, 175-182.
31. Pires, M. D.; Nogueira, F. G. E.; Torres, J. A.; Lacerd, L. C. T.; Correa, S.; Pereira, M. C.; Ramalho, T. C., Experimental and theoretical study on the reactivity of maghemite doped with Cu<sup>2+</sup> in oxidation reactions: structural and thermodynamic properties towards a Fenton catalyst. *Rsc Advances* **2016**, *6*, 80830-80839.
32. Hu, J.; Li, S. W.; Chu, J. Y.; Niu, S. Q.; Wang, J.; Du, Y. C.; Li, Z. H.; Han, X. J.; Xu, P., Understanding the Phase-Induced Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction Activity on FeOOH Nanostructures. *Acs Catalysis* **2019**, *9*, 10705-10711.
33. Kresse, G.; Furthmuller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15-50.
34. Kresse, G.; Furthmuller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **1996**, *54*, 11169-11186.
35. Blochl, P. E., Projector Augmented-Wave Method. *Physical Review B* **1994**, *50*, 17953-17979.
36. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, *78*, 10062328.

37. Drits, V. A.; Sakharov, B. A.; Manceau, A., Structure Of Feroxyhite As Determined By Simulation Of X-Ray-Diffraction Curves. *Clay Minerals* **1993**, *28*, 209-222.
38. Sestu, M.; Carta, D.; Casula, M. F.; Corrias, A.; Navarra, G., Novel interpretation of the mean structure of feroxyhite. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *225*, 256-260.
39. Tkatchenko, A.; Scheffler, M., Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 073005.
40. Yatom, N.; Toroker, M. C., Hazardous Doping for Photo-Electrochemical Conversion: The Case of Nb-Doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from First Principles. *Molecules* **2015**, *20*, 19900-19906.
41. Pinto, M. B.; Soares, A. L.; Quintao, M. C.; Duarte, H. A.; De Abreu, H. A., Unveiling the Structural and Electronic Properties of the B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Surfaces and Their Interaction with H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 6618-6628.
42. Faivre, D.; Frankel, R. B., Iron Oxide: From Nature to Applications. Thermodynamics of Iron Oxides and Oxihydroxides in Different Environments. 1 ed. Wiley-VHC Verlag GmbH, p. 632, **2016**.
43. Ishikawa, T.; Cai, W. Y.; Kandori, K., Characterization Of The Thermal-Decomposition Products Of Delta-FeOOH By Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy And N<sub>2</sub> Adsorption. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1992**, *88*, 1173-1177.
44. Eglitis, R. I., Ab initio hybrid DFT calculations of BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> and PbZrO<sub>3</sub> (111) surfaces. *Applied Surface Science* **2015**, *358*, 556-562.
45. Simeonidis, K.; Martinez-Boubeta, C.; Zamora-Perez, P.; Rivera-Gil, P.; Kaprara, E.; Kokkinos, E.; Mitrakas, M., Implementing nanoparticles for competitive drinking water purification. *Environmental Chemistry Letters* **2019**, *17*, 705-719.
46. Cho, D. W.; Chon, C. M.; Yang, H.; Tsang, Y. F.; Song, H., Effect of Mn substitution on the oxidation/adsorption abilities of iron(III) oxyhydroxides. *Clean Technologies and Environmental Policy* **2018**, *20*, 2201-2208.
47. Huang, X.; Ramadugu, S. K.; Mason, S. E., Surface-Specific DFT plus U Approach Applied to alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 4919-4930.
48. Rollmann, G.; Entel, P.; Rohrbach, A.; Hafner, J., High-pressure characteristics of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using DFT plus U. *Phase Transitions* **2005**, *78*, 251-258.

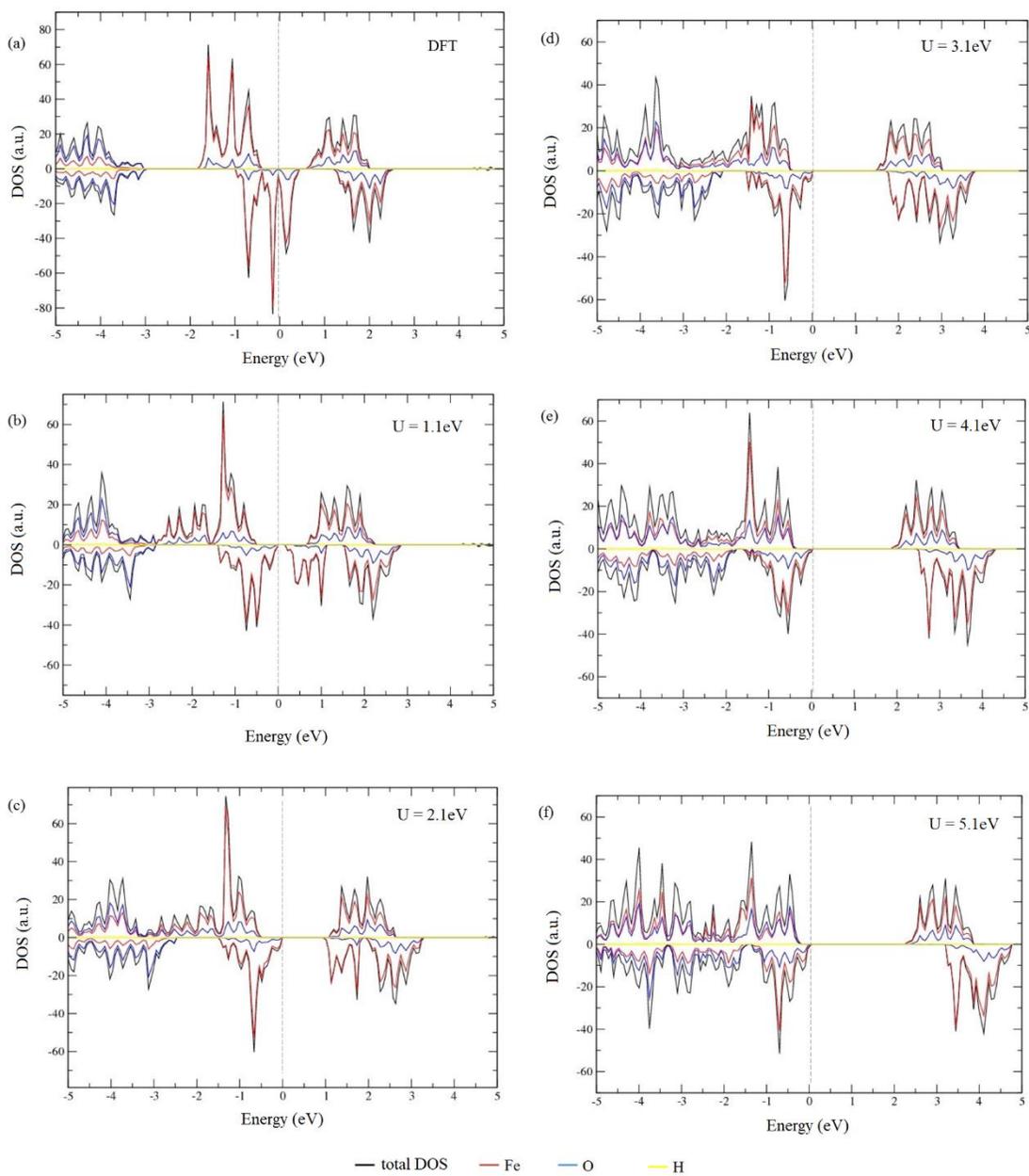
## SUPPORTING INFORMATION



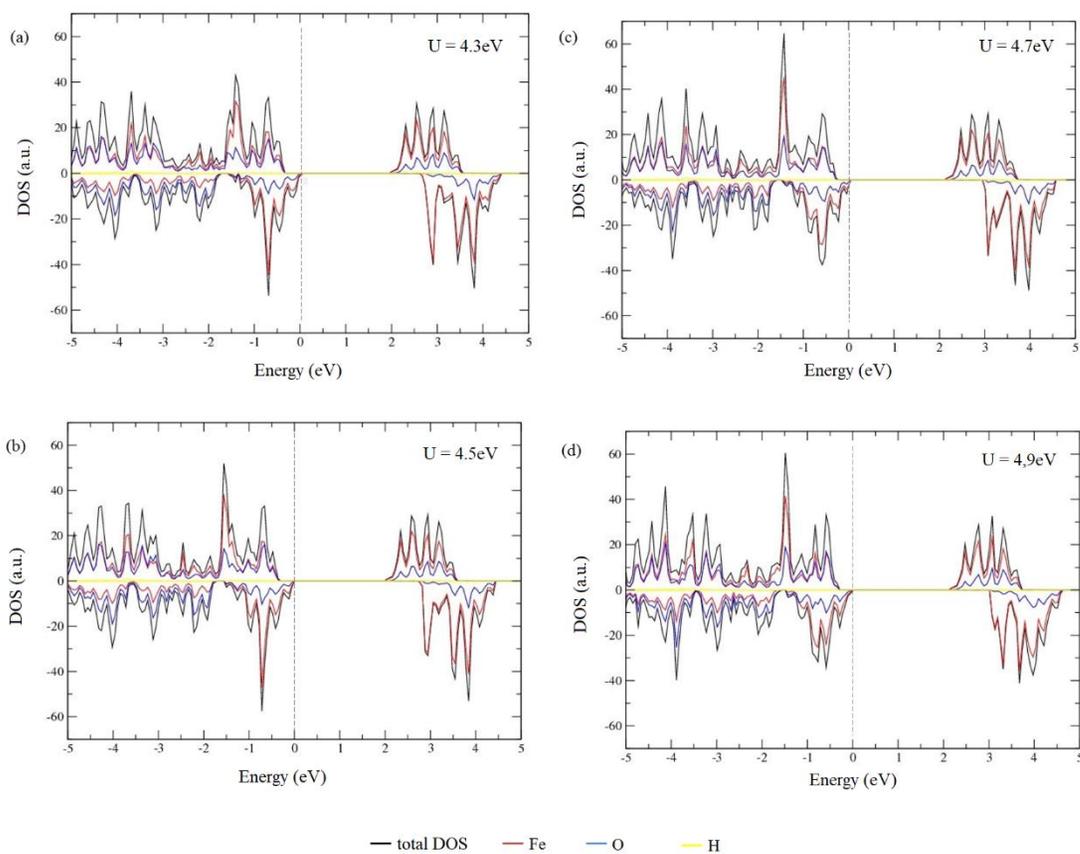
**Figure S1.** Variation of total energy, in eV, per unit cell, depending on the increase in the number of k-points, for methods (a) DFT; (b) DFT+U ( $U = 4$  eV)<sup>47, 48</sup>.



**Figure S2.** Surface energy as a function of slab thickness (1 0 0), (0 1 0) and (0 0 1)



**Figure S3.** DOS calculated for  $\delta$ -FeOOH, represented in spin-up and spin-down bands, by using  $U$  equal to (a) DFT, (b) 1.1 eV, (c) 2.1 eV, (d) 3.1 eV, (e) 4.1 eV and (f) 5.1 eV. The Fermi Level (energy = zero) is indicated by the dashed line.



**Figure S4.** DOS calculated for  $\delta$ -FeOOH, represented in spin-up and spin-down bands, by using  $U$  equal to (a) 4.3eV, (b) 4.5eV, (c) 4.7eV, (d) 4.9eV and (e) 5.1eV. The Fermi Level (energy = zero) is indicated by the dashed line.