



Ricerca di Sistema elettrico

Inserzione e trasporto del sodio nel catodo ad alta energia $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_\delta$

M. Pavone, M. Tuccillo, A. B. Muñoz-García, P. Gislón



INSERZIONE E TRASPORTO DEL SODIO NEL CATODO AD ALTA ENERGIA $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$

Michele Pavone,^a Mariarosaria Tuccillo,^a Ana B. Muñoz-García,^a Paola Gislón^b

^a Università di Napoli Federico II, Dip. Scienze Chimiche,

^b ENEA, DTE-PCU-SPCT

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Trasmissione e distribuzione dell'energia elettrica

Progetto: Sistemi di accumulo di energia per il sistema elettrico

Obiettivo: Ricerca e sviluppo di accumulatori elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Pier Paolo Prosini, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Inserzione e trasporto del sodio nel catodo ad alta energia $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$ "

Responsabile scientifico ENEA: Paola Gislón

Responsabile scientifico Università di Napoli: Michele Pavone

Indice

| | |
|---|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 6 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI..... | 7 |
| 2.1 METODOLOGIA DELLA RICERCA: METODI E DETTAGLI COMPUTAZIONALI | 7 |
| 3 CONCLUSIONI..... | 12 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 13 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 13 |
| 6 ALLEGATI..... | 13 |

Sommario

L'attività di ricerca UNINA ha avuto come oggetto la caratterizzazione teorica delle proprietà chimico-fisiche del materiale $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2-\delta}$. Il materiale si presenta con una struttura a strati di ossido di Mn, dove il catione Na^+ si colloca tra i diversi strati e gli altri elementi, il Litio e il Nichel, vanno ad occupare le posizioni del Mn come difetti sostituzionali.

La prima sfida è stata la definizione della stechiometria e del modello strutturale da impiegare per descrivere il materiale considerando l'assenza di ordine con cui il Li e il Ni vanno ad occupare i siti del Mn. A tal fine è stato applicato l'approccio Special Quasi-Random Structure, attraverso questo metodo è stato possibile considerare una super-cella del materiale al cui interno la disposizione degli ioni Li, Ni e Mn è costruita in modo tale da massimizzare l'entropia configurazionale del sistema totale. Il catione sodio a sua volta può assumere due possibili posizioni nel reticolo (posizioni di Wyckoff *e* o *f*) a seconda della configurazione rispetto agli anioni ossido degli strati tra cui il sodio si sistema (al centro della faccia dell'ottaedro o sul lato dell'ottaedro).

In particolare, per riuscire a simulare un sistema il più vicino possibile al sistema impiegato nel dispositivo, è stata ottenuta la stechiometria $\text{Na}_{0.83}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}$ con una supercella per un totale di 125 atomi.

Attraverso l'applicazione di metodologie quanto-meccaniche allo stato dell'arte, sono stati ottimizzati i parametri di cella e le posizioni atomiche del materiale al livello di teoria DFT-PBE+U. Ottenuto così il minimo energetico del sistema è stata condotta un'analisi strutturale del materiale, in questo modo è stato possibile caratterizzare l'effetto locale della presenza di Li e Ni sulle caratteristiche strutturali (distanza metallo-ossigeno, distanza Na-layer) mettendo in luce le distorsioni specifiche indotte dagli elementi dopanti. All'analisi strutturale è stata affiancata anche la caratterizzazione delle proprietà elettroniche del materiale. La natura degli stati elettronici in prossimità dell'Energia di Fermi consente di definire quali siano le specie che sono responsabili o comunque coinvolte nella conduzione elettronica. per la stechiometria in esame, è stato possibile identificare la compartecipazione degli stati *d* del nichel insieme agli stati *d* del manganese alle bande di frontiera, insieme ad una significativa ibridazione con gli stati *p* dell'anione ossido. Analisi delle cariche parziali atomiche secondo lo schema Atom-In-Molecule di Bader e dei momenti magnetici atomici conferma i risultati qualitativi ottenuti dalla PDOS. Questi dati confermano che il Litio ha un ruolo prettamente strutturale, mentre il Nichel partecipa attivamente insieme al Mn sia ai processi redox che alla conduzione elettronica in questa classe di elettrodi.

Insieme alle proprietà di bulk è stata anche condotta una caratterizzazione teorica delle proprietà di superficie del materiale catodico e della sua interazione con lo ione Na^+ . In particolare, è stata studiata la superficie (0 0 1) che espone lo strato di ossido di metallo di transizione alla soluzione elettrolitica. In prima approssimazione abbiamo considerato l'elettrodo isolato nel vuoto, andando a costruire il modello di *surface slab* partendo dalla struttura di bulk ed aggiungendo lungo la direzione z (perpendicolare alla superficie del materiale) uno spazio vuoto di 15 Å, in modo da eliminare l'interazione della superficie con la sua immagine lungo l'asse z. Confrontando la struttura ottimizzata della superficie rispetto ai parametri strutturali di bulk, è stato provato che non ci sia nessuna ricostruzione superficiale nello strato di ossido quando questo è esposto all'esterno del materiale, dimostrando così la stabilità del materiale. La superficie di $\text{Na}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2(001)$ è stata quindi impiegata allo studio dell'interazione con lo ione Na^+ con l'obiettivo duplice di definire (1) il sito di adsorbimento più conveniente e (2) il possibile meccanismo e il percorso di minima energia per la diffusione Na^+ sulla superficie.

I risultati così ottenuti rappresentano dunque una prima caratterizzazione teorica del materiale $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}$ e aprono la strada alla caratterizzazione di nuove stechiometrie (Li/Ni/Mn) e di diverse possibili superfici dove studiare l'adsorbimento e la diffusione superficiale del Na^+ .

1 Introduzione

La ricerca svolta presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II ha avuto come oggetto la caratterizzazione delle proprietà strutturali, elettroniche e superficiali di un materiale dalla formula chimica $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$. Questo materiale appartiene a una classe di materiali, ossidi di transizione a strati, molto promettenti per applicazioni come elettrodo positivo in batterie al sodio ione. Questi materiali hanno la formula generale $\text{Na}_{(1-x)}\text{MO}_{(2\pm\delta)}$, dove x può andare da zero a uno durante il processo di scarica e carica, e M rappresenta uno o più metalli di transizione, ciascuno dei quali è circondato da sei ioni ossido in coordinazione ottaedrica, e gli ottaedri sono uniti, condividendo una faccia dell'ottaedro, a formare uno strato compatto. Il sodio ione ha dunque la possibilità di inserirsi tra gli strati a formare una struttura complessiva a strati alternati di sodio ione e di ossido di metallo di transizione [1]. La ricerca compiuta in questo ambito ha portato all'identificazione di ossidi misti di Mn e Ni, con prevalenza di manganese, quale sistema su cui investire per ottenere elettrodi con buone performance elettrochimiche; inoltre l'aggiunta di ioni Li^+ nel reticolo dell'ossido ha consentito di ottenere un'ulteriore stabilizzazione del materiale e un conseguente miglioramento dell'efficienza del materiale in batterie al sodio ione [2]. Eppure, la dinamica dei processi di carica e scarica, il ruolo specifico di ciascun elemento costitutivo del materiale, le proprietà di conduzione elettrica e la chimica di superficie di questi elettrodi presentano diversi aspetti che sono questioni scientifiche fondamentali ancora aperte e la cui comprensione può determinare un decisivo miglioramento dei dispositivi oggi in fase avanzata di sviluppo.

Per questi motivi abbiamo iniziato la nostra ricerca con il materiale con formula $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.21}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ (ossido a strati del tipo P2) di cui è disponibile in letteratura la struttura cristallina [3]. Per affrontare lo studio computazionale di questo materiale abbiamo applicato un metodo quanto-meccanico allo stato dell'arte, fondato sulla teoria del funzionale della densità elettronica (DFT) [4], combinato con un approccio statistico per la definizione della posizione relativa tra Mn/Ni/Li che si dividono lo stesso sito del reticolo dell'ossido. I metodi sono descritti nella sezione seguente. I risultati sono discussi nella terza sezione del rapporto tecnico e riguardano il bulk del materiale, la superficie dell'elettrodo e la sua interazione con il sodio ione. In conclusione, infine, sono discusse le implicazioni dei dati ottenuti sul funzionamento del materiale e le prospettive future di studio teorico per questi sistemi.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologia della ricerca: Metodi e dettagli computazionali

Riguardo la scelta del modello strutturale per studiare il materiale in oggetto, abbiamo applicato un metodo statistico capace di simulare il materiale in cui gli atomi di Mn/Ni/Li non siano artificialmente ordinati ma siano distribuiti in modo casuale come negli esperimenti, secondo l'approccio della special-quasi-random-structure (SQS) [5]. Questo metodo consente di modellare una soluzione solida random in una super-cella della dimensione desiderata. In breve, il metodo SQS costruisce strutture periodiche le cui proprietà simulano quelle di un materiale random, cioè al limite di una lega perfettamente casuale, andando a considerare le funzioni di correlazione a due e a tre corpi nella lega random, attraverso le interazioni di ciascun elemento del reticolo con il vicino più prossimo, il prossimo più vicino e così via. In teoria, un modello SQS rappresenta la migliore cella unitaria periodica possibile per una data distribuzione random di centri di metalli di transizione nell'ossido in esame, tale da massimizzare l'entropia configurazionale nel limite della supercella presa in esame.

Per quanto riguarda i calcoli DFT, questi sono stati effettuati utilizzando il codice di fisica di stato solido VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) che svolge calcoli di meccanica quantistica da principi primi con il metodo DFT utilizzando pseudo-potenziali e funzioni di base costituite da onde piane, impiegando condizioni periodiche al contorno. In particolare, abbiamo eseguito i nostri calcoli DFT - includendo la polarizzazione di spin - con il funzionale della densità di Perdew, Burke ed Erzenhof (PBE) fondato sull'approssimazione del gradiente generalizzato (GGA), che considera che il termine di scambio-correlazione dipende sia dalla densità elettronica in un punto, sia dal valore del suo gradiente in questo stesso punto. Il funzionale DFT utilizzato presenta un significativo problema di auto-interazione con gli elettroni localizzati, in particolare con quelli presenti negli orbitali d dei metalli di transizione in ossidi. Nel nostro sistema sono presenti elettroni d di Mn e Ni, che potrebbero portare a strutture elettroniche scorrette. Per ovviare a questo problema abbiamo utilizzato il metodo DFT+U.

In ogni funzionale locale o semi-locale, infatti, il termine di Coulomb include l'interazione di un elettrone con se stesso (*Self-Interaction Error, SIE*), ma questo non ha senso fisico. Questo problema non sussiste quando il termine di scambio esatto annulla il termine di Coulomb, come avviene nei calcoli Hartree-Fock, mentre in DFT è ben marcato per gli elettroni localizzati, quali gli elettroni che occupano orbitali d in sistemi *half-filled*. Il *SIE* può essere corretto attraverso un

approccio a priori, ovvero attraverso la classe di metodi DFT-ibridi che risultano molto costosi dal punto di vista computazionale, o appunto attraverso l'approccio DFT+U. L'idea di base è quella di trattare la forte interazione di Coulomb degli elettroni localizzati, con un termine addizionale efficace chiamato di Hubbard che si basa sui parametri U (Scambio) e J (Coulomb) e si possono ottenere o considerando diversi valori di U-J e selezionando quelli che si adattano meglio al band-gap del materiale, oppure possono essere derivati da calcoli ab initio. I valori U-J da noi utilizzati sono di 4 eV sia per gli elettroni *d* del Mn e del Ni, infine è stato utilizzato un *kinetic energy cut-off* di 750 eV e una griglia di *k*-point Γ -centrato 2 x 3 x 4, per una cella contenente 115 atomi.

2.2 Risultati e Discussione

Il primo risultato è stato l'ottimizzazione dei parametri di cella e delle posizioni atomiche all'interno del modello strutturale del $\text{Na}_{0.83}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{O}_2$ (NMNLO) ottenuto con il metodo SQS che consta di 115 atomi disposti in una supercella 5x3x1 rispetto alla formula unitaria del NMNLO. La Figura 1 mostra la struttura ottenuta a cui corrisponde un Volume di f.u. pari a 82.5 \AA^3 , in buon accordo con il valore sperimentale di $\sim 80.4 \text{ \AA}^3$ ottenuto con diffrazione di raggi X [3].

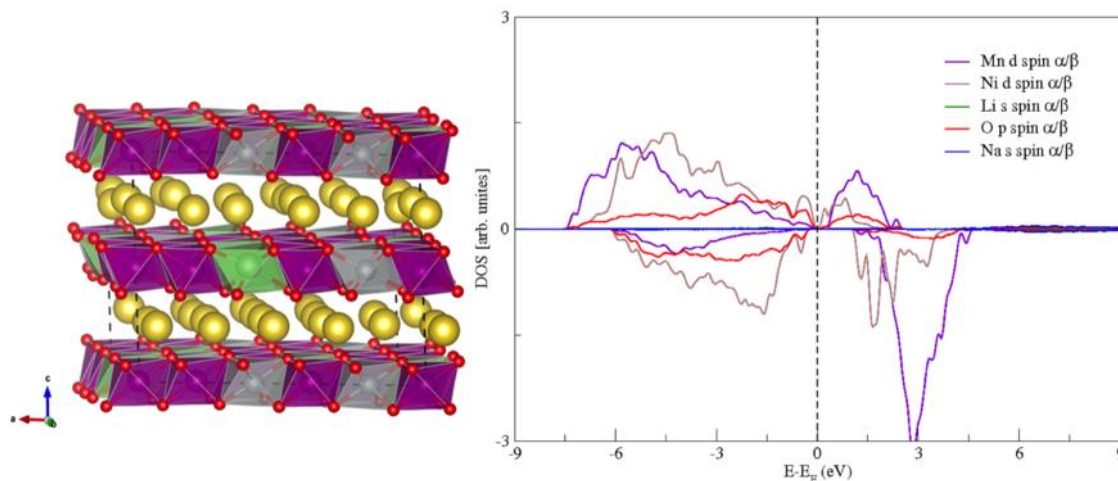


Figura 1. (Pannello a sinistra) Struttura di minimo energetico DFT-PBE+U della supercella 5x3x1 del $\text{Na}_{0.83}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{O}_2$ (NMNLO) con una distribuzione SQS delle specie Mn/Ni/Li nello strato di ossido del metallo di transizione; codice di colore Na (giallo), Mn (viola), Ni (grigio) e Li (verde). (Pannello a destra) Struttura elettronica: atom - angular momentum - spin Projected Density of States (PDOS).

La Figura 1 illustra anche le proprietà elettroniche del bulk del materiale. La natura degli stati elettronici in prossimità dell'Energia di Fermi consente di definire quali siano le specie che sono

responsabili o comunque coinvolte nella conduzione elettronica. Per la stechiometria in esame di NMNLO, è stato possibile identificare la compartecipazione degli stati d del Nichel insieme agli stati d del Manganese alle bande di frontiera, insieme ad una significativa ibridazione con gli stati p dell'anione ossido. Analisi delle cariche parziali atomiche e dei momenti magnetici atomici conferma i risultati qualitativi ottenuti dalla PDOS: il Litio ha momento magnetico nullo, Ni ha momento magnetico medio di $1.14 \mu\text{B}$ e il Mn ha momento magnetico medio di $3.21 \mu\text{B}$. Questi dati corrispondono all'analisi XANES del materiale che evidenzia la presenza di Ni(II) e di Mn(III) alto spin [3].

Per quanto riguarda la struttura del materiale, è molto informativa l'analisi delle distanze tra i cationi e l'anione ossido. Figura 2 mostra la distribuzione delle distanze tra l'ossido e gli altri elementi costitutivi del materiale in forma di pair distribution function (PDF).

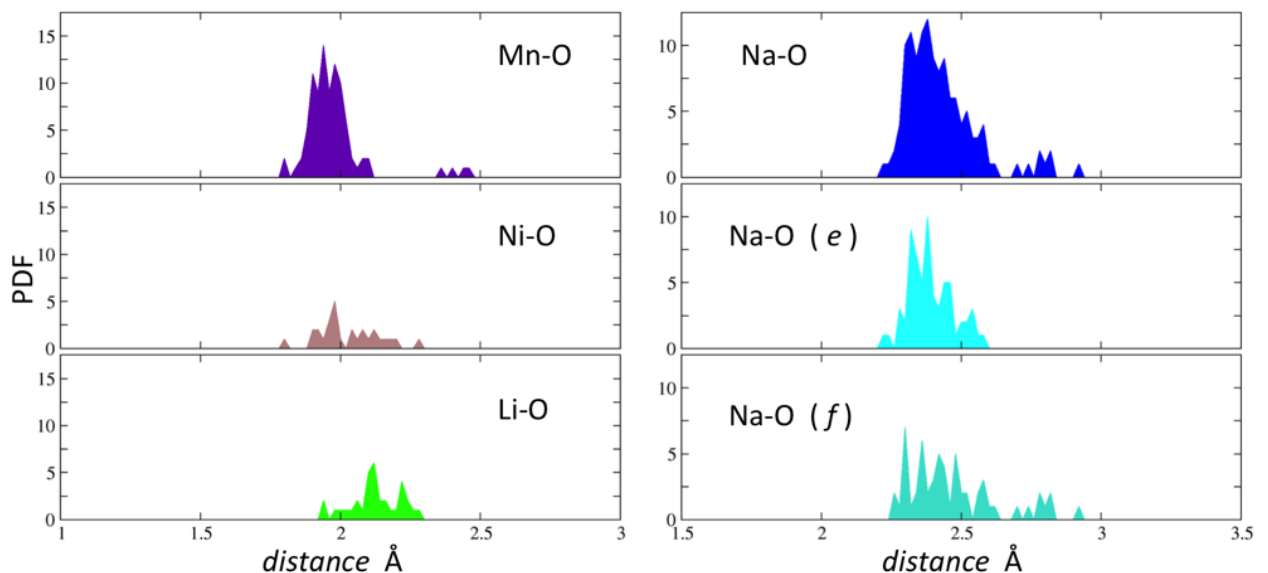


Figura 2. Pair Distribution Function (PDF) corrispondenti alle coppie di atomi indicati in legenda, nel pannello a destra la PDF relativa alle distanze Na-O è decomposta tra ioni sodio in posizioni e ed f .

La distribuzione delle distanze tra il catione e l'ossido nello strato composto da Mn/Ni/Li mostra dei valori molto simili tra i tre cationi che si distribuiscono ciascuno al centro di un ottaedro. Il Li^+ presenta valori di distanza Li-O leggermente maggiori in media di Ni e Mn. Quest'ultimo invece mostra chiaramente i segni di una parziale elongazione di alcuni legami, collegata alla distorsione Jahn-Teller tipica per il Mn(III) con configurazione elettronica d^4 in alto-spin. In sintesi, comunque, le distanze sono tali da confermare la perfetta miscibilità dei tre cationi in esame nello strato di ossido in configurazione ottaedrica.

Per quanto riguarda il caso delle distanze sodio-ossido (Figura 2 pannello a destra), la corrispondente PDF presenta una maggiore variabilità, con distanze che vanno da ~ 2.2 a ~ 2.9 Å. Andando a disaccoppiare le due componenti alla PDF totale del Na-O abbiamo ottenuto la distribuzione delle distanze per gli ioni sodio in posizione *e* (coordinati al lato dell'ottaedro sui due lati) e in posizione *f* (coordinati con la faccia dell'ottaedro). È evidente che la maggiore variabilità delle distanze è di fatto responsabilità dei cationi di sodio in posizione *f*, mentre la PDF corrispondente al sito *e* risulta essere più compatta, dimostrando una maggiore strutturazione per questi siti del Na⁺.

A partire dalla struttura di minimo del bulk, abbiamo condotto lo studio della superficie del NMNLO andando a considerare la superficie (0 0 1) come possibile modello superficiale dove studiare l'interazione con il sodio nella fase di adsorbimento. La scelta di questa superficie rappresenta il primo passo di un percorso di caratterizzazione di tutte le possibili superfici di questo materiale. Iniziare alla ricostruzione superficiale lungo la direzione (0 0 1) consente inoltre di ottenere in modo semplice e diretto un modello abbastanza realistico dove ad essere esposta all'esterno del materiale sono due strati di ossido al cui interno sono presenti due strati di cationi Na⁺ ed un altro strato di ossido, come mostrato in Figura 3.

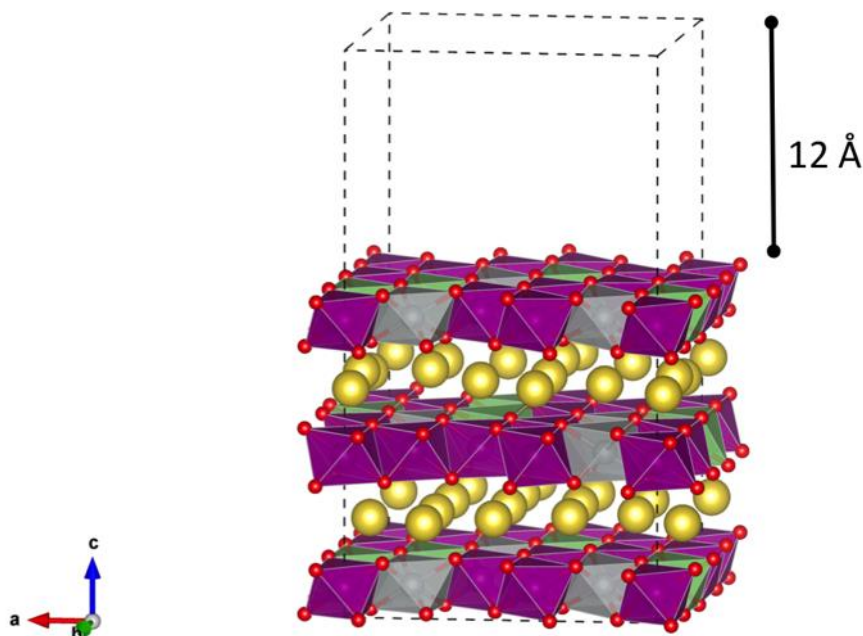


Figura 3. Modello strutturale per la superficie del NMNLO: è evidenziato lo spazio vuoto tra lo slab e l'immagine lungo la direzione perpendicolare alla superficie.

Lo strato di vuoto di 12Å è necessario per evitare l'interazione tra il modello di slab di superficie e la sua replica dovuta alle condizioni periodiche al contorno 3D, in particolare l'asse perpendicolare

alla superficie. Questo approccio è stato applicato per lo studio di diversi materiali, ma mai per questa classi di elettrodi per batterie al sodio ione. Per evitare di avere la presenza di un forte dipolo elettrostatico nel nostro sistema, abbiamo inoltre considerato un modello di superficie che inizia e termina con uno strato di ossido, il che corrisponde ad una concentrazione totale di sodio minore rispetto al modello di bulk, ma allo stesso tempo questo ci consente di valutare l'energia dell'interazione del materiale con un sodio isolato da un lato della superficie. Inoltre, questa simulazione è indicativa del processo che porta alla sodiazione dello strato di ossido per quanto riguarda la porzione di materiale elettrodico esposto all'elettrolita. Ad ogni modo, confrontando la struttura ottimizzata della superficie rispetto ai parametri strutturali di bulk, si nota l'assenza di una significativa ricostruzione superficiale nello strato di ossido quando questo è esposto all'esterno del materiale, dimostrando così la stabilità del materiale.

Dunque, come passo successivo abbiamo studiato l'adsorbimento di un solo altro catione Na^+ per i due siti possibili *e* ed *f* illustrati in Figura 4. Il confronto tra questi due sistemi ci consente di stabilire quali di questi due siti sia favorito e quale sia invece probabilmente un intermedio metastabile nel processo di trasporto del sodio in direzione parallela alla superficie dell'elettrodo.

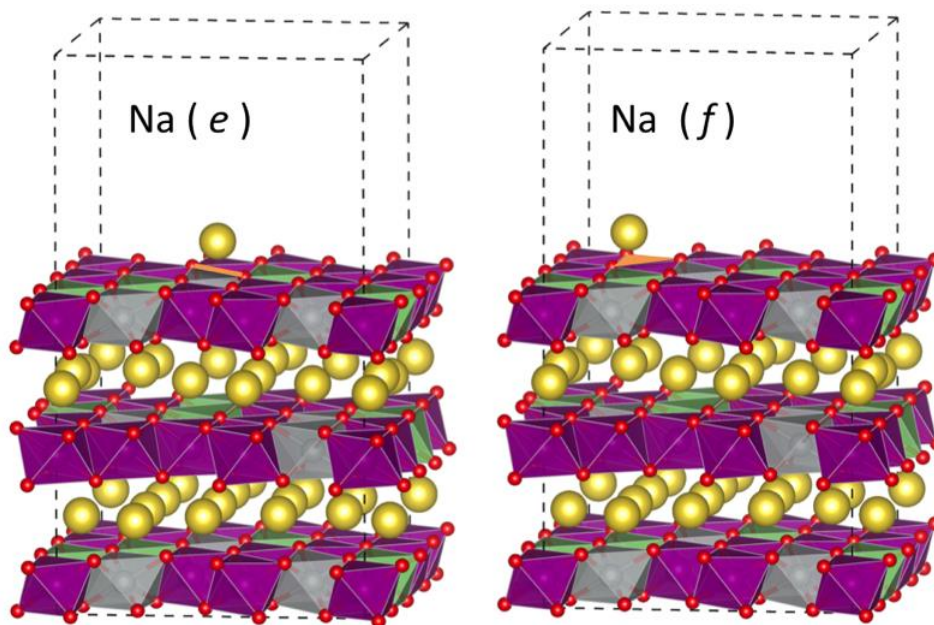


Figura 4. Strutture dei minimi di energia corrispondenti all'adsorbimento dello ione sodio nelle due possibili posizioni rispetto all'ottaedro composto dal Mn-O (lato e faccia dell'ottaedro per *e* ed *f*, rispettivamente, evidenziati in arancione).

Una volta ottimizzate le posizioni degli atomi adsorbiti sulla superficie del NMNLO, abbiamo ottenuto che il sodio in posizione f , al centro della faccia di un ottaedro, è leggermente più stabile del corrispondente minimo dove l'adsorbimento avviene in posizione e , sul lato dell'ottaedro. La differenza di energia tra i due minimi è comunque di soli 0.15 eV a favore del sito f . Questo risultato non è sorprendente perché nel sito f il catione Na^+ interagisce direttamente con tre ioni ossido, massimizzando quindi l'interazione coulombiana tra ioni a carica opposta, rispetto alla posizione e dove gli ossidi primi vicini sono solo due.

Questi risultati sono comunque da considerarsi preliminari perché nel periodo di questo progetto di ricerca è stato possibile solo esplorare l'adsorbimento relativo ad ottaedri con al centro il catione Mn, e sono in corso studi per determinare l'adsorbimento del catione Na su altri punti della superficie ad esempio su ottaedri contenenti Ni o Li.

3 Conclusioni e Prospettive

L'attività di ricerca UNINA ha avuto come oggetto la caratterizzazione teorica delle proprietà chimico-fisiche del materiale NMNLO. Il materiale si presenta con una struttura a strati di ossido di Mn, dove il catione Na^+ si colloca tra i diversi strati e gli altri elementi, il Litio e il Nichel, vanno ad occupare le posizioni del Mn come difetti sostituzionali. La prima sfida è stata la definizione della stechiometria e del modello strutturale da impiegare per descrivere il materiale considerando l'assenza di ordine con cui il Li e il Ni vanno ad occupare i siti del Mn. A tal fine è stato applicato l'approccio Special Quasi-Random Structure, attraverso questo metodo è stato possibile considerare una super-cella del materiale al cui interno la disposizione degli ioni Li, Ni e Mn è costruita in modo tale da massimizzare l'entropia configurazionale del sistema totale. Il catione sodio a sua volta può assumere due possibili posizioni nel reticolo (posizioni di Wyckoff e o f) a seconda della configurazione rispetto agli anioni ossido degli strati tra cui il sodio si sistema (al centro della faccia dell'ottaedro o sul lato dell'ottaedro). I risultati mostrano nel bulk che i cationi sodio in posizione f sono leggermente meno ordinati rispetto ai cationi sodio in posizione e , questa variabilità strutturale può significare una superficie di energia potenziale più piatta in corrispondenza della posizione f e quindi una più favorevole predisposizione alla diffusione.

L'analisi della struttura elettronica mostra come le bande di valenze e di conduzione abbiano sostanzialmente una natura mista che comprende stati d del Mn, stati d del Ni e stati p del O, escludendo dunque i cationi Na e Li che non partecipano al processo elettronico che origina la

corrente elettrica del dispositivo. I dati ottenuti confermano che il Litio ha dunque un ruolo prettamente strutturale, mentre il Nichel partecipa attivamente insieme al Mn sia ai processi redox che alla conduzione elettronica in questa classe di elettrodi. Il bilancio di questi elementi quindi risulta cruciale per ottenere un equilibrio che tenga in conto la stabilità meccanica e la capacità elettrica del materiale.

Lo studio del bulk è stato seguito da un primo studio delle proprietà di superficie del NMNLO. L'ottimizzazione delle posizioni atomiche per la superficie del materiale ha mostrato l'assenza di una ricostruzione superficiale significativa, dimostrando così la solidità dello strato di ossido.

L'adsorbimento di un atomo di sodio al sito *e* ed al sito *f* esposto all'esterno del materiale ha mostrato quest'ultimo leggermente favorito per circa 150 meV. Questo significa che probabilmente il processo di sodiazione dell'elettrodo inizia andando ad occupare prima i siti *f* e successivamente solo a sodiazione complete i siti *e* (i quali sono ovviamente più numerosi dei siti *f*).

I risultati così ottenuti rappresentano dunque una prima caratterizzazione teorica del materiale NMNLO e aprono la strada alla caratterizzazione di nuove stechiometrie (Li/Ni/Mn) e di altre diverse possibili superfici dove studiare l'adsorbimento e la diffusione del Na⁺.

4 Riferimenti bibliografici

1. N Yabuuchi, et al. *Chem. Rev.* 2014, 114, 11636-11682
2. R J Clément, et al. *J. Electrochem. Soc.* 2015, 162, A2589-A2604
3. D Kim, et al. *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 333-336
4. (a) G Kresse, J Hafner *Phys. Rev. B* 1993, 48, 13115. (b) G Kresse, G Furthmüller *Phys. Rev. B* 1996, 54, 11169
5. (a) *Special Quasirandom Structures* Alex Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and James E. Bernard; (b) J. Mayer, E. Montroll *J. Chem. Phys.* 1941, 9, 2-16

5 Abbreviazioni ed acronimi

| | |
|-------|---|
| DFT | funzionale della densità elettronica |
| GGA | approssimazione del gradiente generalizzato |
| NMNLO | Na _{0.83} Mn _{0.6} Ni _{0.2} Li _{0.2} O ₂ |
| PBE | funzionale della densità di Perdew, Burke ed Erzenhof |
| PDF | pair distribution function |
| PDOS | Projected Density of States |
| SQS | special-quasi-random- structure |
| VASP | Vienna Ab-initio Simulation Package |

