



Ricerca di Sistema elettrico

## Studio computazionale delle relazioni struttura-proprietà in $\text{Na}_x\text{MO}_2$ : potenziali catodi ad alta energia per batterie al sodio

Arianna Massaro, Mariarosaria Tuccillo, Ana B. Muñoz García, Laura Silvestri,  
Sergio Brutti, Michele Pavone



## STUDIO COMPUTAZIONALE DI MATERIALI $\text{Na}_x\text{MO}_2$ COME POTENZIALI CATODI AD ALTA ENERGIA PER BATTERIE AL SODIO

A. Massaro (Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Scienze Chimiche),  
M. Tuccillo (CNR-ISC, Università di Roma “La Sapienza”),  
A. B. Muñoz García (Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Fisica “E. Pancini”),  
L. Silvestre (ENEA),  
S. Brutti (Università di Roma “La Sapienza” Dipartimento di Chimica),  
M. Pavone (Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Scienze Chimiche)

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: (*Tecnologie o Sistema Elettrico*)

Progetto: Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: *WP1- Accumulo Elettrochimico*

Linea di attività: *LA 42 - Studio teorico su materiali catodici per batterie sodio-ione 1*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work Package: Dott. Pier Paolo Prosini ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-UNINA dal titolo “*Caratterizzazione computazionale delle proprietà chimico-fisiche dei materiali catodici per batterie al sodio-ione*”

Responsabile scientifico ENEA: Laura Silvestri

Responsabile scientifico Prof. Michele Pavone

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 APPROCCIO METODOLOGICO E CONTESTO TEORICO	
2.2 MODELLI STRUTTURALI : STRUTTURE SQS	
2.3 RISULTATI	
3 CONCLUSIONI.....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	18
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20

## Sommario

Lo studio teorico condotto mediante metodi *ab initio* su ossidi non-stechiometrici di litio/sodio, nichel e manganese è fondamentale per approfondire le relazioni struttura-proprietà di tali materiali al fine di poterne ottimizzare la funzione come catodi ad alta energia per batterie di nuova generazione. La struttura cristallina di questi materiali alterna strati di gruppi  $\text{MO}_2$  con strati di  $\text{Li}^+$  o  $\text{Na}^+$ , dai quali l'intercalazione/deintercalazione dello ione in questione risulta essere particolarmente semplice. Il disordine configurazionale intrinseco che caratterizza la distribuzione delle specie metalliche nei diversi siti cristallografici degli strati di tipo  $\text{MO}_2$  deve essere trattato mediante l'approccio delle *special quasirandom structure*, il quale consente di costruire configurazioni entropicamente favorite e quindi modelli strutturali più realistici. In questo contesto, sono stati dapprima caratterizzati  $\text{LiMnO}_2$  e  $\text{LiNiO}_2$  come materiali di partenza per poter proseguire con la soluzione solida  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ , in quanto lo studio di materiali catodici per applicazioni in batterie al litio costituisce il punto iniziale per lo sviluppo degli analoghi al sodio. La stechiometria  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  (NNMO) è stata selezionata da studi riportati in letteratura, nei quali questo catodo ha mostrato prestazioni promettenti in celle al sodio e un'ottima stabilità strutturale durante successive ciclazioni. In questo rapporto tecnico, NNMO è stato caratterizzato sia dal punto di vista strutturale che elettronico al variare del contenuto di sodio ( $x = 0.75, 0.50, 0.25$ ) al fine di poter valutare l'andamento delle proprietà nei diversi stadi di sodiazione del materiale. L'utilizzo di accurati metodi di analisi della struttura elettronica è essenziale per poter valutare il ruolo che i metalli di transizione (coordinazione, stato di ossidazione) hanno nel processo di sodiazione/desodiazione all'elettrodo. A tal fine sono riportati sia parametri elettronici (densità di stati) sia analisi delle cariche atomiche parziali (analisi di Bader) calcolati al livello di teoria DFT+U-D3. Di particolare rilevanza è la possibilità di andare ad indagare l'attività redox dell'ossigeno che in questa classe di materiali sembra dare origine ad una perdita di capacità irreversibile durante il primo ciclo di carica.

## 1 Introduzione

Gli ossidi non-stechiometrici di litio, nichel e manganese (LNMO) appartengono ad una famiglia di materiali che possono essere utilizzati come elettrodi positivi per batterie agli ioni litio (LIB) con proprietà molto promettenti, in quanto presentano elevati valori sia di capacità specifica ( $\sim 250 \text{ mAh g}^{-1}$ ) che di potenziale di lavoro [1]. La struttura cristallina e l'ordinamento dei cationi in questi ossidi non sono ancora del tutto chiari e sono oggetto di controversie nella comunità scientifica [2,3]. In generale, la comprensione delle relazioni struttura-proprietà è alla base dell'ottimizzazione di materiali funzionali che possono trovare applicazione in dispositivi elettrochimici all'avanguardia. Nel caso delle batterie di nuova generazione, le evoluzioni strutturali del materiale durante i processi di de-intercalazione/intercalazione elettrochimica dello ione litio possono avere un ruolo chiave nel determinare l'efficienza complessiva del dispositivo.

Questa classe di composti può essere identificata con la formula generale  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2$  (dove M = metallo di transizione) che può essere rappresentata secondo due modelli:

- un modello a due fasi coesistenti in cui la prima è costituita da  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (altresì identificata con la formula  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ) con struttura monoclinica (M) e gruppo spaziale  $C2/m$ , e la seconda è costituita da  $\text{LiMO}_2$ , che adotta una struttura romboedrica (R) con gruppo spaziale  $R\bar{3}m$ .
- un modello monofasico in cui esiste un reticolo non-stechiometrico monoclinico  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  con un ordinamento parziale tra i sotto-reticoli.

Jarvis *et al.* hanno studiato la struttura di  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  (LNM) individuando una soluzione solida monofasica, con un parziale ordinamento del Li a lungo raggio con conseguente simmetria  $C2/m$  [3, 4]. D'altra parte, Gu *et al.* hanno proposto per la stessa stechiometria una struttura bifasica nano-composita, con un'integrazione strutturale tra la fase  $R\bar{3}m$   $\text{LiMO}_2$  e la fase  $C2/m$   $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [4]. È da notare che la descrizione della struttura cristallografica di queste fasi è ulteriormente complicata dalla incorporazione spontanea di *stacking faults* lungo la direzione [001] [3, 4].

La complessità strutturale ed il polimorfismo nascono già considerando le fasi stechiometriche di partenza, di formula  $\text{LiMO}_2$  (M = Mn, Ni).  $\text{LiNiO}_2$  cristallizza sia nella struttura R che nella struttura M metastabile [5] a seconda delle condizioni di preparazione [6, 7]. Il reticolo R è dello stesso tipo della struttura  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (o *O3-type*), costituita da strati di  $\text{MO}_6$  ottaedrici separati da strati di  $\text{Li}^+$  in cui i piani di ossigeno hanno una sequenza di impilamento del tipo ABCABC. La struttura M è del tipo  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ , simile alla precedente.  $\text{LiMnO}_2$  cristallizza invece in una struttura ortorombica (O) appartenente al gruppo spaziale  $Pmmn$  del tipo  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ . Con precise condizioni sperimentali, questo materiale può essere sintetizzato nel reticolo M metastabile [8, 9].

L'analisi preliminare sui singoli ossidi ha consentito di estendere lo studio agli ossidi sovra-stechiometrici di litio, nichel e manganese (LNM), di formula  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$  (LNM), sia in termini di caratterizzazione strutturale che elettronica.

Nello sviluppo delle più recenti batterie al sodio (NIB), avere come punto di partenza gli analoghi al sodio dei materiali elettrodici già ottimizzati e messi a punto per batterie al litio è certamente un vantaggio. Per quanto riguarda i catodi, questo approccio si è rivelato particolarmente utile [10]. È per questo motivo che lo studio teorico di LNM ha costituito la base per l'analisi delle relazioni struttura-proprietà di  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  (M = Ni, Mn).  $\text{NaNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  presenta una struttura esagonale appartenente al gruppo spaziale  $P6_3/mmc$  all'interno della quale strati di formula  $\text{MO}_2$  si alternano a ioni sodio. Tale struttura viene generalmente indicata come P2, dove "P" definisce la coordinazione prismatica trigonale dei gruppi  $\text{MO}_2$  intorno allo ione sodio, mentre "2" definisce il numero di strati  $\text{MO}_2$  per cella. Le strutture P2 sono quindi molto simili alle O3 precedentemente citate, fatta eccezione per lo *stacking* dei piani.

In un lavoro pubblicato nel 2017 sulla rivista *JACS*, il materiale di formula  $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$  è stato testato come catodo in celle al sodio, restituendo risultati promettenti sia dal punto di vista elettrochimico che strutturale [11]. Il profilo di carica di questo elettrodo mostra però un plateau ad alto voltaggio nel primo ciclo che risulta in una perdita di capacità irreversibile. Un'ipotesi circa l'origine di tale plateau vedrebbe l'ossigeno direttamente coinvolto in un meccanismo di compensazione di carica in seguito a desodiazione del materiale [12]. Uno studio da principi primi del materiale a diverso contenuto di sodio, che consente quindi di simulare i diversi stati di carica del catodo, ed in presenza di vacanze di ossigeno può quindi essere cruciale per fornire un'interpretazione del meccanismo supposto.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Approccio metodologico e contesto teorico

La caratterizzazione teorica dei materiali è stata condotta nell'ambito della teoria del funzionale della densità elettronica (DFT) [13]. Tale teoria consente di risolvere l'equazione di Schrödinger di sistemi a molti elettroni e quindi di conoscere la struttura elettronica di sistemi reali. L'energia totale di un sistema può essere descritta come funzionale della densità elettronica e quindi un problema di  $4N$  variabili (dove  $N$  è in numero di atomi) può essere risolto con una funzione nello spazio reale con solo 3 variabili.

$$E_e = E_e[n_e(r)]$$

Ciò introduce un vantaggio in termini di costi computazionali rispetto ai metodi basati sulla funzione d'onda (Hartree-Fock (HF) e post Hartree-Fock (post-HF)), rendendo i metodi DFT estremamente fruibili per lo studio teorico di materiali allo stato solido con strutture cristalline periodiche.

Grazie ai due teoremi di Hohenberg-Kohn, a partire dalla densità totale dello stato fondamentale di un sistema si può risalire al suo potenziale ed è quindi possibile costruire l'Hamiltoniano e la funzione d'onda associata. Tuttavia, la forma funzionale dell'energia non è nota a causa della presenza del termine di scambio e correlazione di natura non-classica. Esistono vari livelli di approssimazione di tale contributo all'energia totale. I risultati riportati di seguito sono stati ottenuti utilizzando il funzionale di scambio e correlazione PBE [14] nell'ambito dell'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.

È necessario tenere presente alcuni limiti della DFT in modo da poter apportare le opportune correzioni in base al sistema oggetto di studio. La teoria DFT+U [15] consente di correggere l'errore di auto-interazione (*Self-Interaction Error* (SIE)), che diventa significativo nel caso di sistemi che presentano elettroni localizzati, come i metalli di transizione. Infatti, il termine di Coulomb include l'interazione di un elettrone con sé stesso che è però privo di senso fisico. Nei metodi HF tale contributo per  $i=j$  è cancellato dal termine di scambio, che è assente nella DFT. Il SIE può essere corretto anche mediante l'utilizzo di funzionali ibridi [16], in quanto questi presentano una percentuale di scambio HF, ma risultano meno convenienti dal punto di vista computazionale, soprattutto per calcoli periodici su stato solido. Nella teoria DFT+U, invece, si inserisce un termine correttivo, noto come termine di Hubbard, all'energia degli elettroni fortemente localizzati:

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{lm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{l,m,\sigma} \frac{(U_l - J_l)}{2} (n_{lm\sigma} - n_{lm\sigma}^2)$$

I parametri  $U$  di Coulomb e  $J$  di scambio possono essere ottenuti considerando diversi valori di  $U$ - $J$  e selezionando quelli che si adattano meglio al band-gap del materiale, oppure sono estratti da calcoli *ab initio* [17]. In particolare nel caso di Ni e Mn, è stato applicato il termine correttivo  $U_{(Ni,Mn)} = 4.0$  eV.

Un altro problema insito nella DFT in quanto teoria dello stato fondamentale è rappresentato dalla incapacità di descrivere il contributo dispersivo all'energia totale del sistema. A tal fine, la correzione D3BJ [18] rappresenta un metodo conveniente dal punto di vista computazionale e necessario per la corretta trattazione di materiali, quali quelli oggetto del presente lavoro, che presentano una struttura a strati in cui le interazioni interstrato sono di tipo van der Waals.

L'attività di seguito presentata è stata svolta mediante il codice di calcolo VASP (*Vienna ab-initio simulation package*) che prevede l'utilizzo di potenziali PAW (*projector-augmented wave*) per la descrizione di elettroni di core e set di onde piane per quelli di valenza [19] al fine di risolvere la struttura elettronica nello spazio reciproco. In particolare, sono stati utilizzati i seguenti pseudopotenziali: Na\_pv [Be]2p<sup>6</sup>3s<sup>1</sup>, Ni [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>8</sup>, Mn [Ar]4s<sup>1</sup>3d<sup>6</sup>, O [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, un valore di *energy cutoff* pari a 750 eV ed un campionamento di punti *k* 4x4x4 nello spazio reciproco del tipo  $\Gamma$ -centred per raggiungere la convergenza delle onde piane.

## 2.2 Modelli strutturali: approccio SQS

Al fine di ottenere un modello realistico di questo tipo di materiali (ABO<sub>2</sub> con A = Li/Na e B = Li/Ni/ Mn), in cui gli atomi che occupano il sito B presentano una disposizione disordinata rispetto al sotto-reticolo di formula BO<sub>2</sub>, è possibile avvalersi del metodo noto come *special quasi-random structure* (SQS) [20]. Questo approccio consente di modellare una soluzione solida randomica in una supercella delle dimensioni desiderate. L'SQS costruisce strutture periodiche le cui proprietà imitano quelle del materiale nel limite di una lega perfettamente casuale, imitando le funzioni di correlazione casuale della lega attraverso le interazioni tra i primi vicini e così via. Il metodo SQS si basa sul formalismo di espansione dei cluster (CE) proposto da Mayer [21]. Il formalismo CE parte dalla definizione di un vettore  $\sigma$ , le quali variabili  $\sigma_i$  definiscono una data occupazione del sito all'interno della cella. Tipicamente  $\sigma_i = 0, \dots, M_i - 1$  se  $M_i$  è una specie chimica che può occupare il sito *i*-esimo. Ciò richiede un modo per quantificare la correlazione tra l'occupazione di più siti. La lista dei siti considerati nel calcolo di una particolare correlazione è chiamata cluster  $\alpha$ . Per realizzare degli opportuni modelli strutturali di interesse per questo studio, è stato utilizzato ATAT (*Alloy-Theoretic Automated Toolkit*), un insieme di strumenti per la teoria delle leghe sviluppata da Alex van de Walle e altri collaboratori, che attraverso l'algoritmo *mcsqs* cerca la distribuzione di specie atomiche che meglio si adatta allo stato completamente disordinato [22]. Questo viene fatto utilizzando un campionamento Monte Carlo, in particolare è essenziale minimizzare la *funzione obiettivo*  $Q$ :

$$Q = -\omega L + \sum_{\alpha \in A} |\Delta \rho_{\alpha}(\sigma)|$$

dove  $\omega$  è una costante con valore di default pari a 1,  $L$  è la distanza massima che tutti i cluster devono possedere per avere una funzione di correlazione che corrisponda perfettamente al valore nello stato disordinato,  $A$  è un set di cluster specificato dall'utente e  $\Delta \rho_{\alpha}(\sigma)$  rappresenta la differenza tra  $\Delta \rho_{\alpha}(\sigma^{rnd})$ , il set di tutti i siti considerati nel calcolo della funzione di correlazione per il cluster  $\alpha$  nello stato disordinato, e  $\rho_{\alpha}(\sigma)$ , la correlazione associata con il cluster  $\alpha$ .

Questo lavoro si propone di caratterizzare mediante metodi *ab initio* il materiale Na<sub>x</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2</sub>, il quale presenta stechiometria paragonabile a quello testato sperimentalmente [11]. A partire dalla cella unità, è

stata selezionata una supercella 4x4x1 in quanto contiene un numero di siti atomici sufficienti per poter applicare il metodo SQS sia alle configurazioni di Ni e Mn sia a quelle del sodio. Si ottengono in questo modo tre modelli strutturali che differiscono per il contenuto di sodio (75%, 50% e 25% Na).

## 2.3 Risultati e discussione

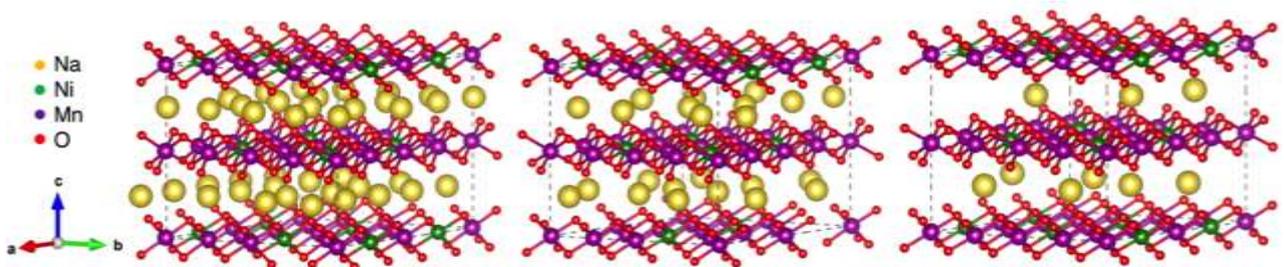
### - $Na_xNi_{0.25}Mn_{0.75}O_2$

Le strutture descritte nel paragrafo 2.2 sono state ottimizzate consentendo il rilassamento sia delle coordinate atomiche che delle costanti di cella, preservando però la simmetria del gruppo spaziale cui appartengono, fino ad un valore di convergenza delle forze pari a  $0.03 \text{ eV } \text{Å}^{-1}$ . I parametri strutturali ottenuti sono riportati in Tabella 1 e confrontati a valori sperimentali presenti in letteratura. La Figura 1 illustra le tre strutture ottimizzate.

**Tabella 1. Parametri di cella delle strutture di minima energia ottenute per  $Na_xNi_{0.25}Mn_{0.75}O_2$  al livello di teoria PBE+U-D3BJ. I valori sperimentali sono riportati in corsivo per confronto.**

x Na	a (Å)	c (Å)	$\gamma$ (°)
0.75	11.658	11.423	120
<b>0.78 (pristine) [11]</b>	<b>2.88 (11.52)</b>	<b>11.128</b>	<b>120</b>
0.50	11.579	11.346	120
<b>0.3 (4.1V charge) [11]</b>	<b>2.863 (11.452)</b>	<b>14.021</b>	<b>120</b>
0.25	11.514	11.283	120
<b>0.1 (4.5V charge) [11]</b>	<b>2.858 (11.432)</b>	<b>14.224</b>	<b>120</b>

Il parametro di cella  $a$  per le tre strutture presenta deviazioni dai valori sperimentali non superiori all'1.2%. Tale valutazione non è attuabile nel caso del parametro di cella  $c$  in quanto il drastico aumento di questo valore in seguito a desodiazione del materiale è dovuto all'inserzione di molecole di solvente tra gli strati di formula  $TMO_2$  [11] e che non è previsto dal modello teorico. È quindi possibile concludere che il livello di teoria utilizzato risulta valido per la caratterizzazione strutturale di questo materiale.

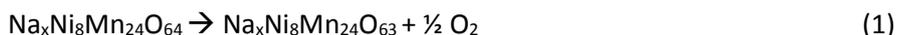


**Figura 1. Strutture di minima energia di (da sinistra a destra)  $Na_{0.75}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$ ,  $Na_{0.50}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$  e  $Na_{0.25}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$ , ottenute al livello di teoria PBE+U-D3BJ.**

- *Vacanze di ossigeno*

La caratterizzazione dei materiali ottimizzati in presenza di difetti quali vacanze di ossigeno rappresenta un passaggio preliminare fondamentale per l'interpretazione del meccanismo di compensazione di carica ipotizzato sperimentalmente.

Il processo di formazione di una vacanza di ossigeno può essere schematizzato dalla seguente reazione:



dove  $\text{Na}_x\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{64}$  è il materiale stechiometrico (*pristine*),  $\text{Na}_x\text{Ni}_8\text{Mn}_{24}\text{O}_{63}$  è il materiale difettivo (*defective*). Da (1) si ricava l'espressione per calcolare l'energia di formazione della vacanza di ossigeno, ovvero:

$$\Delta E_f = E_{\text{defective}} + \frac{1}{2} E_{\text{O}_2} - E_{\text{pristine}} \quad (2)$$

dove  $E_{\text{defective}}$  è l'energia del materiale difettivo,  $E_{\text{pristine}}$  è l'energia del materiale stechiometrico e  $E_{\text{O}_2}$  è l'energia di una molecola di ossigeno. La concentrazione di vacanze di ossigeno introdotte nel presente modello risulta essere pari a ~ 1.6%.

Sono state individuate due possibili vacanze di ossigeno all'interno dello strato  $\text{TMO}_2$  del materiale, che si distinguono per il diverso intorno geometrico, come mostrato in Figura 2. Le energie di formazione di tali vacanze sono riportate in Tabella 2.

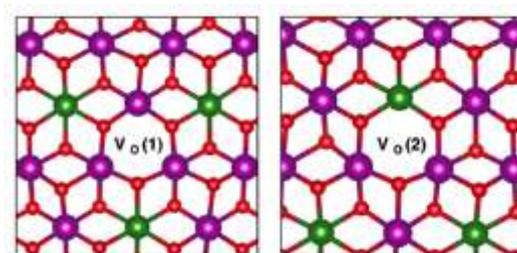


Figura 2. Dettaglio strutturale di due possibili vacanze di ossigeno in  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ : (sinistra) un atomo di ossigeno è stato rimosso da un sito coordinato da 3 atomi di manganese,  $V_{\text{O}}(1)$ ; (destra) un atomo di ossigeno è stato rimosso da un sito coordinato da 2 atomi di manganese e 1 di nichel,  $V_{\text{O}}(2)$ .

**Tabella 2.** Le energie di formazione delle vacanze di ossigeno sono state calcolate al livello di teoria PBE+U-D3BJ secondo l'Equazione (2). I valori riportati sono espressi in eV. Le due possibili vacanze,  $V_o$  (1) e  $V_o$  (2), sono identificate nella Figura 2.

x Na	$V_o$ (1)	$V_o$ (2)
<b>0.75</b>	3.204	3.310
<b>0.50</b>	3.093	2.783
<b>0.25</b>	2.930	2.128

I valori riportati mostrano un trend decrescente al diminuire del contenuto di sodio nel materiale, che quindi indicherebbe che la formazione di vacanze di ossigeno diventa più facile in seguito a desodiazione del catodo (durante la fase di carica).

#### - *Analisi dei parametri strutturali*

Per condurre un'analisi strutturale approfondita, sono state calcolate le funzioni di distribuzione delle distanze metallo di transizione-ossigeno (*pair distribution function*, PDF) su tutte le strutture oggetto di studio. Osservando la Figura 3 è possibile comparare le PDF delle distanze Mn-O e Ni-O al variare dello stato di sodiazione del materiale.

Le distanze Mn/Ni-O risultano essere molto simili, indicando che entrambi i metalli di transizione presentano la medesima coordinazione ottaedrica con l'ossigeno. Ciò conferma la loro perfetta miscibilità nel layer  $TMO_2$  e quindi la loro distribuzione omogenea e statistica nel reticolo.

Nel caso del manganese, il picco a distanze minori (quello cioè che rappresenta i legami TM-O) presenta una spalla a distanze leggermente maggiori, indicando una elongazione dei legami Mn-O che potrebbe essere dovuta alla distorsione di tipo Jahn-Teller, peraltro frequente per metalli in configurazione  $d^4$  alto spin in intorno ottaedrico. L'effetto di distorsione è però più evidente nel materiale al 75% di Na e sparisce del tutto nel materiale desodato.

Nel caso del nichel, il picco a  $\sim 2\text{\AA}$  presenta un allargamento al diminuire del contenuto di sodio, indicando in particolare la presenza di legami Ni-O più corti quando la percentuale di Na cala al 25%.

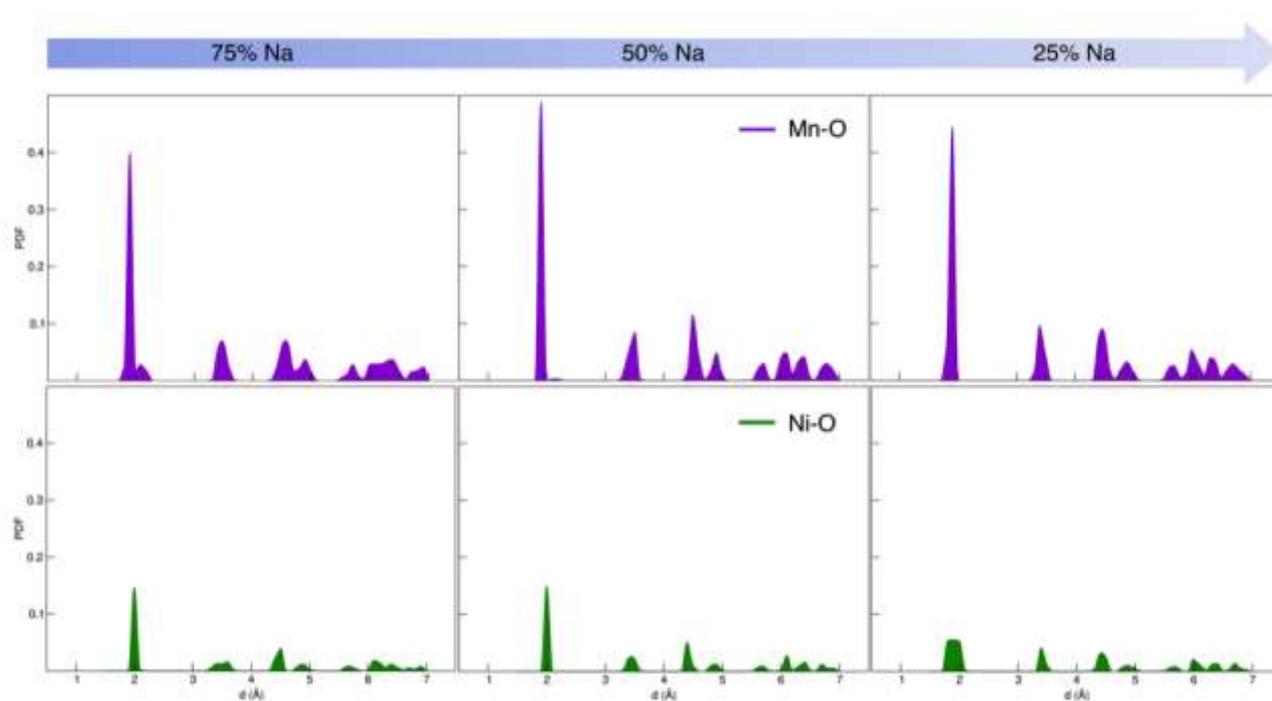
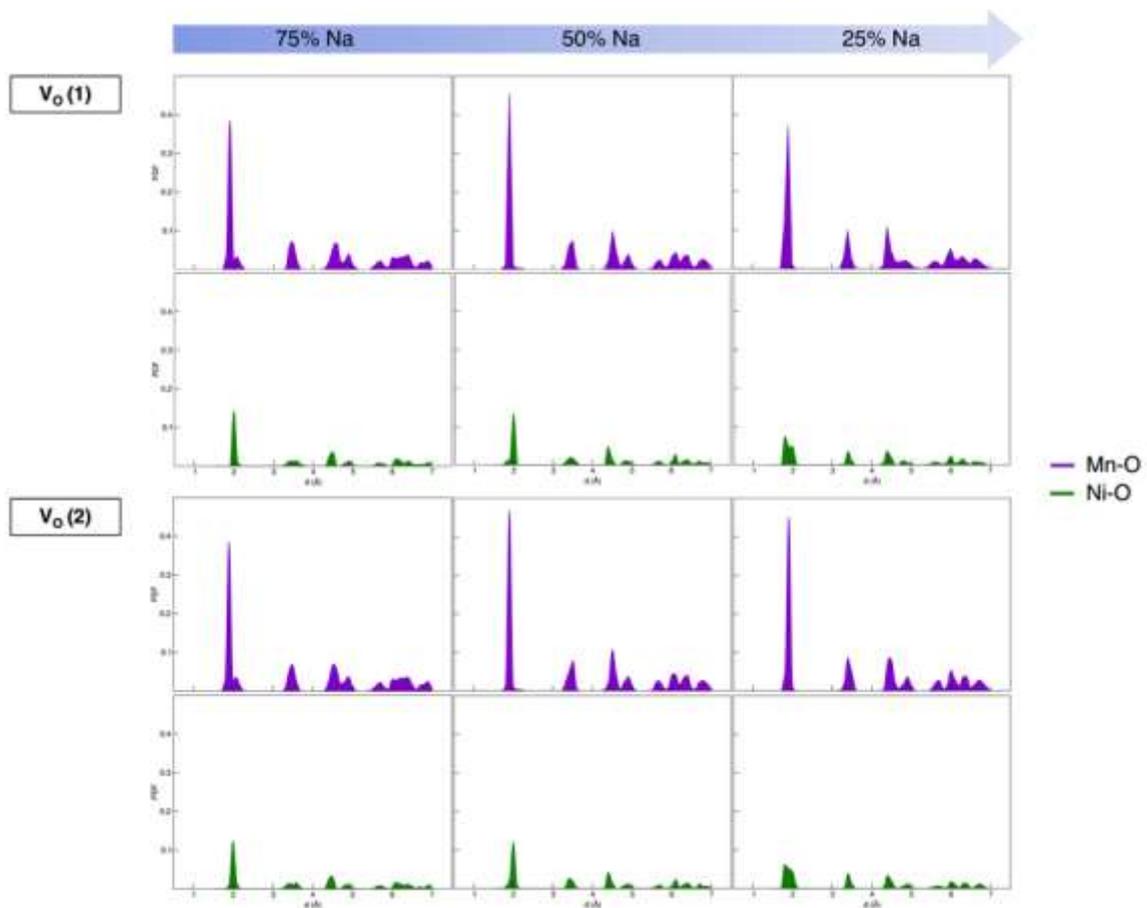


Figura 3. Grafici delle funzioni di distribuzione delle distanze Mn-O (viola, in alto) e Ni-O (verde, in basso) ottenute per le strutture di minima energia del materiale  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  a diverso contenuto di sodio.

Per poter spiegare tali andamenti nei parametri strutturali è necessario analizzare dettagliatamente la struttura elettronica del materiale (paragrafo successivo).



**Figura 4. Grafici delle funzioni di distribuzione delle distanze Mn-O (viola) e Ni-O (verde) ottenute per le strutture di minima energia di NNMO a diverso contenuto di sodio in presenza di vacanze di ossigeno.**

Dal confronto dei grafici riportati in Figura 4 con quelli riportati in Figura 3, si evince che l'introduzione di una vacanza di ossigeno in NNMO non comporta alcuna variazione significativa della struttura. Le modifiche strutturali già valutate precedentemente sono inoltre riconfermate: anche nelle strutture difettive, la diminuzione del contenuto di sodio comporta una diminuzione dell'effetto Jahn-Teller sul Mn e un accorciamento dei legami Ni-O.

*- Analisi della struttura elettronica*

La struttura elettronica del materiale stechiometrico e difettivo è stata analizzata in termini di densità di stati (DOS), momenti magnetici e cariche di Bader. In Figura 5 sono riportate le DOS per le strutture a diverso contenuto di sodio e con vacanze di ossigeno.

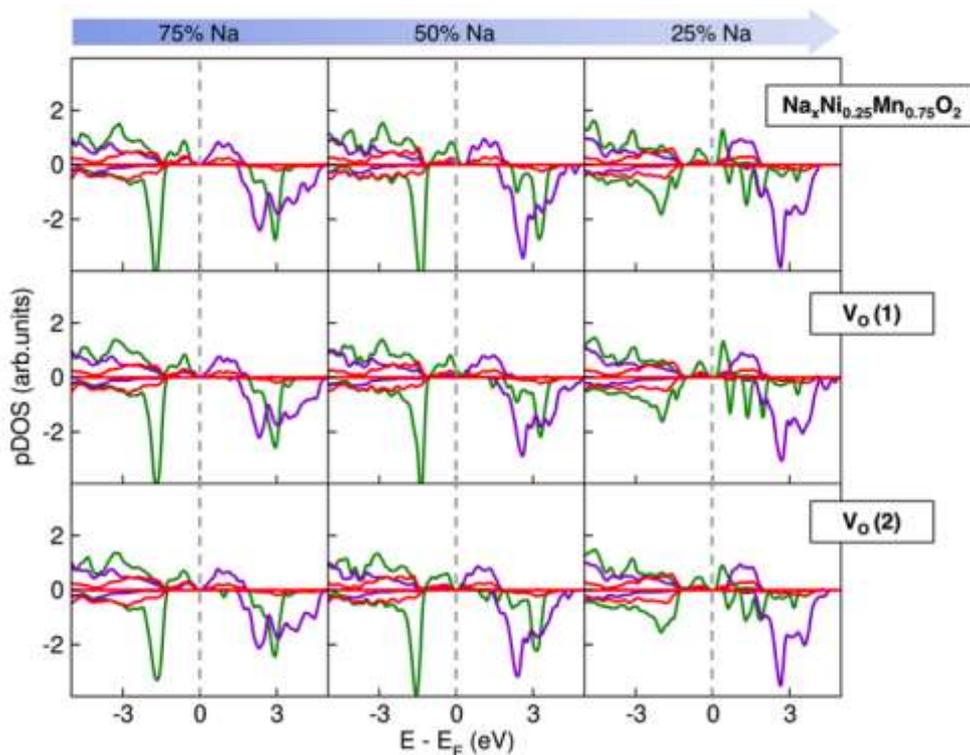


Figura 5. Densità di stati calcolata a livello PBE+U-D3BJ per ciascuna struttura oggetto di studio. Da sinistra a destra:  $x = 0.75, 0.50, 0.25$ ; da sopra a sotto: stechiometrico e in presenza di vacanze di ossigeno. Gli stati s del Na sono rappresentati in giallo, i d del Ni in verde, i d del Mn in viola e i p dell’O in rosso.

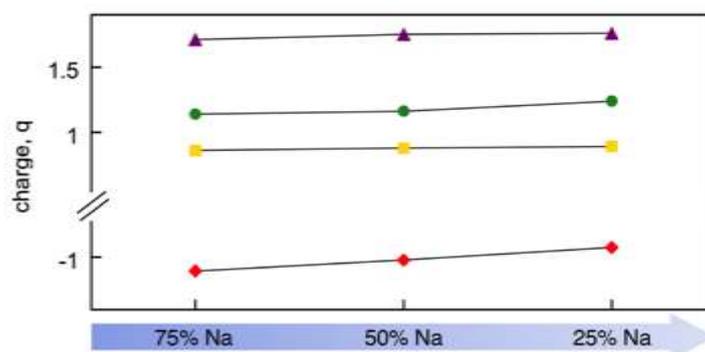
Osservando le DOS del materiale stechiometrico, si può notare che nella popolazione spin up del Ni appaiono degli stati d vuoti quando il contenuto di Na diminuisce. Ciò potrebbe indicare l’ossidazione del nichel in seguito a desodiazione del materiale. Tale conclusione è confermata dall’analisi dei momenti magnetici riportata in Tabella 3.

Tabella 3. Momenti magnetici medi di Mn (sopra) e Ni (sotto) ottenuti per tutte le strutture oggetto di studio. I valori riportati sono espressi in  $\mu_B$ .

x Na	Pristine	V <sub>O</sub> (1)	V <sub>O</sub> (2)
0.75	3.44	3.49	3.49
0.50	3.24	3.31	3.29
0.25	3.22	3.29	3.26
x Na	Pristine	V <sub>O</sub> (1)	V <sub>O</sub> (2)
0.75	1.69	1.69	1.68
0.50	1.63	1.54	1.59
0.25	0.99	0.90	0.98

Il manganese si trova nello stato di ossidazione Mn(III), avendo momento magnetico medio pari a 3.2-3.5  $\mu_B$ , che rappresenta una configurazione elettronica di tipo  $d^4$  alto spin. Come evidente anche nella pDOS, tale configurazione elettronica è pressoché invariata sia a diverso contenuto di sodio che in presenza di vacanze di ossigeno. Il nichel presenta lo stato di ossidazione Ni(II), come suggerito da valori del momento magnetico medio intorno a 1.6-1.7  $\mu_B$  ( $d^8$  alto spin). Al diminuire del contenuto di sodio, però, il momento magnetico medio diminuisce sino a 0.9  $\mu_B$  ( $d^7$  alto spin), indicando una parziale ossidazione del nichel in seguito a desodiazione. Tale conclusione è supportata dall'analisi delle pDOS, in cui è stata evidenziata la comparsa di stati d vuoti del Ni al 25% di Na, ed inoltre spiegherebbe l'accorciamento dei legami Ni-O mostrata nelle PDF (Figura3).

Dall'analisi delle cariche di Bader è possibile conoscere sia lo stato di ossidazione delle singole specie atomiche nelle diverse fasi di sodiazione del materiale (Figura 6), sia la variazione di carica totale per singola specie atomica in seguito alla rimozione di un atomo di ossigeno (Figura 7).



**Figura 6. Grafico delle cariche di Bader, q, riportate come valori medi per ciascun elemento (sodio in giallo, nichel in verde, manganese in viola e ossigeno in rosso), in funzione del contenuto di sodio nel materiale.**

Come si può notare dal grafico, la carica media su ciascun tipo di atomo risulta praticamente invariata al variare dello stato di sodiazione del materiale.

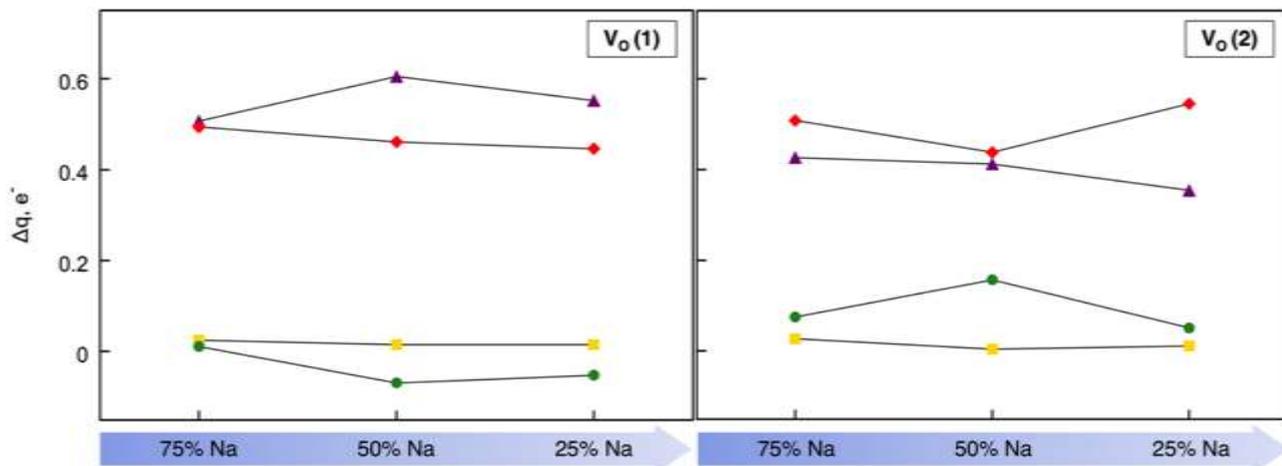


Figura 7. Grafico delle variazioni di carica totali di ciascun elemento,  $\Delta q$ , (sodio in giallo, nichel in verde, manganese in viola e ossigeno in rosso), in seguito a formazione della vacanza di ossigeno (a sinistra caso  $V_O(1)$ , a destra  $V_O(2)$ ), in funzione del contenuto di sodio nel materiale. Valori positivi di  $\Delta q$  indicano guadagno di elettroni, al contrario valori negativi indicano perdita di elettroni.

Variazioni di carica rilevanti si osservano invece in seguito alla formazione di una vacanza di ossigeno. I grafici riportati in Figura 7 mostrano che la carica in eccesso nel materiale proveniente dalla rimozione di un atomo di ossigeno neutro viene redistribuita principalmente nei sotto-reticoli di Mn e O (in viola e rosso, rispettivamente), per i quali le variazioni di carica risultano essere significative ( $\Delta q > 0.2$ ) nei due casi esplorati. In particolare, nel caso della  $V_O(2)$  anche il Ni sembrerebbe avere un contributo non trascurabile, soprattutto con un contenuto di sodio pari al 50%.

Le variazioni di carica riportate in Figura 5 sono calcolate come totali per ciascun tipo di elemento. Al fine di valutare il grado di delocalizzazione della suddetta redistribuzione di carica, si riporta in Figura 8 il singolo contributo degli atomi primi vicini alla vacanza in questione.

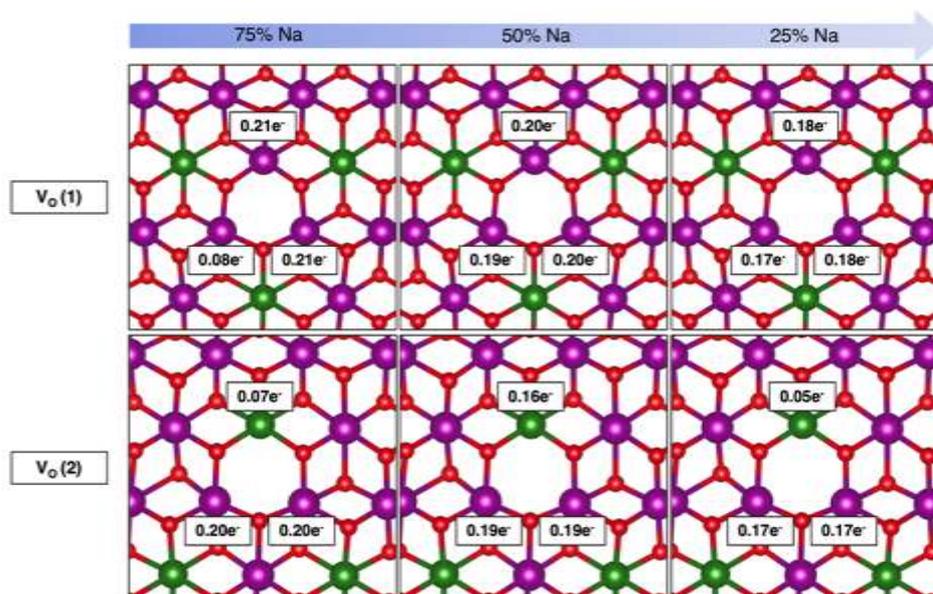


Figura 8. Variazioni di carica degli atomi primi vicini alla vacanza di ossigeno.

Il contributo alla variazione di carica totale è dovuto essenzialmente agli atomi che coordinano la vacanza, indicando quindi che la formazione di vacanze di ossigeno in questo materiale ha un carattere fortemente localizzato.

### 3 Conclusioni

Le proprietà strutturali ed elettroniche di NNMO sono state esplorate al variare dello stato di sodiazione del materiale ed in presenza di vacanze di ossigeno al fine di comprendere le relazioni struttura-proprietà-funzione di un materiale catodico promettente per applicazioni in batterie agli ioni sodio.

La caratterizzazione teorica da principi primi risulta essere fondamentale per questo tipo di indagini. Dai risultati preliminari sopra riportati, è possibile concludere che:

- il Nichel sembra essere il componente redox attivo durante il processo di desodiazione, mentre il Manganese sembra non prenderne parte, come mostrato dalle pDOS e dalla variazione del momento magnetico;
- la formazione di una vacanza di ossigeno risulta essere meno sfavorita al diminuire del contenuto di sodio nel materiale, come evidenziato dal trend di energie di formazione;
- non sono state rilevate variazioni strutturali importanti nel reticolo cristallino in seguito alla formazione della vacanza di ossigeno, come indicato dalle PDF;

- la carica in eccesso nel reticolo derivante dalla vacanza viene assorbita dal sotto-reticolo del Manganese e dell'Ossigeno, in particolare dagli atomi primi vicini, indicando un elevato grado di localizzazione del trasferimento di carica.

L'attività di ricerca proseguirà con l'analisi di altre possibili vacanze di ossigeno, valutando l'intorno chimico anche rispetto ai siti occupati dal sodio. Ci si propone infine di indagare l'effetto di possibili vacanze di manganese sulle proprietà elettroniche ed elettrochimiche del sistema catodico.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. B. Scrosati, J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospect and future", *J. Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430
2. Z. Lu, Z. Chen, J. R. Dahn, "Lack of cation clustering in  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  ( $0 < x < 1/2$ ) and  $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )", *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3214-3220
3. (a) K. A. Jarvis, Z. Deng, L. F. Allard, A. Manthiram and P. J. Ferreira, "Atomic structure of lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: evidence of solid solution", *Chem. Mater.*, 23 (2011) 3614-3621. (b) K. A. Jarvis, Z. Deng, L. F. Allard, A. Manthiram and P. J. Ferreira, "Understanding structural defects in lithium-rich layered oxide cathodes", *J. Mater. Chem.*, 22 (2012), 11550-11555
4. Gu M., Genc A., Belharouak I., Wang D., Amine K., Thevuthasan S., Baer D.R., Zhang J.G., Browning N.D., Liu J. "Nanoscale phase separation, cation ordering, and surface chemistry in pristine  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  for Li-ion batteries", *Chem. Mater.*, 25 (2013) 2319-2326
5. J. H. Chung, Th. Proffen, S. Shamoto, A. M. Ghorayeb, L. Croguennec, W. Tian, B. C. Sales, R. Jin, D. Mandrus and T. Egami, "Local structure of  $\text{LiNiO}_2$  studied by neutron diffraction", *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 064410-1-11
6. T. Ohzuku, A. Ueda and M. Nagayama, "Electrochemistry and structural chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (R3m) for 4 Volt secondary lithium cells", *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 1862-1870
7. J. N. Reimer, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson and U. von Sacken. *J. Solid State Chem.*, **102** (1993), (pp. 542-552)
8. J. E. Greedan, N. P. Raju and I. J. Davidson, "Long range and short range magnetic order in orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$ ", *J. of Solid-State Chem.*, 128 (1997) 209-214
9. (a) G. Dittrich and R. Hoppe, "Zur Kristallstruktur von  $\text{LiMnO}_2$ " *Z. Anorg. Anorg. Chem.*, 368 (1969) 262

- (b) R. Hoppe, G. Brachtel and M. Jansen, "Zur Kenntnis der Oxomanganate(III): Über  $\text{LiMnO}_2$  und  $\beta\text{-NaMnO}_2$ " *Z. Anorg. Anorg. Chem.*, 417 (1975) 1
10. J-Y. Hwang, S-T. Myung, Y-K. Sun, "Sodium-ion batteries: present and future", *Chem. Soc. Rev.*, 46, (2017) 3529
  11. C. Ma, J. Alvarado, J. Xu, R. J. Clément, M. Kodur, W. Tong, C. P. Grey, Y. S. Meng, "Exploring Oxygen Activity in the High Energy P2-Type  $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$  Cathode Material for Na-Ion Batteries", *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 13, 4835-4845
  12. R. A. House, U. Maitra, M. A. Pérez-Osorio *et al.*, "Superstructure control of first-cycle voltage hysteresis in oxygen-redox cathodes", *Nature* 577 (2020) 502-508
  13. (a) P. Hohenberg, W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev.*, 136 (1964), B864;  
(b) W. Kohn, L.J. Sham, "Self-Consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects", *Phys. Rev.*, 140 (1965) A1133
  14. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865
  15. V.I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, "Band theory and Mott Insulators: Hubbard  $U$  instead of Stoner" *Phys. Rev. B*, 44 (1991) 943
  16. A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew-Wang generalized-gradient correlation correction", *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 1372
  17. M. Pavone, A. M. Ritzmann and E. A. Carter, "First-Principles Study of Lanthanum Strontium Manganite: Insights into Electronic Structure and Oxygen Vacancy Formation Energy", *Environ. Sci.*, 84 (2011) 4933-4937
  18. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich and H. A. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu", *J Chem. Phys.*, 132 (2010) 154104
  19. G. Kresse, J. Furthmüller, "Efficient Iterative Schemes for *Ab Initio* Total-Energy Calculations Using A Plane-Wave Basis Set", *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 54, (1996) 11169
  20. A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, "Special quasirandom structure", *Phys. Rev. Lett.*, 56 (1990) 353
  21. J. Mayer and E. Montroll, "Molecular distributions", *J. Chem. Phys.*, 9 (1941) 2-16
  22. M. Wang and A. Navrotsky, "Enthalpy of formation of  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  and their solid solution,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ", *Solid State Ionics*, 166 (2004) 167-173

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

LNMO ossidi sovra-stechiometrici di manganese, nichel e litio

LIB batterie a ioni litio

M struttura monoclina

R struttura romboedrica

O struttura ortorombica

LNM  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$

NIB batterie a ioni sodio

DFT Density functional theory

HF Hartree-Fock

PBE Perdew-Burke-Ernzerhof

GGA Generalized gradient approximation

SIE Self interaction error

VASP Vienna ab-initio simulation package

PAW Projector-augmented wave

SQS Special quasirandom structure

ATAT Alloy-theoretic automated toolkit

DOS Density of states