



Ricerca di Sistema elettrico

Studio computazionale dei processi di inserzione di Na^+ in elettrodi nanostrutturati per batterie a ioni sodio

Arianna Massaro, Ana B. Muñoz García, Laura Silvestri, Michele Pavone



STUDIO COMPUTAZIONALE DEI PROCESSI DI INSERZIONE DI Na^+ IN ELETTRODI NANOSTRUTTURATI PER BATTERIE A IONI SODIO

A. Massaro¹, A. B. Muñoz García², L. Silvestri³, M. Pavone¹

1. Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Scienze Chimiche
2. Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Fisica “E. Pancini”
3. ENEA. C.R. Casaccia

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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 55 - Studio teorico su materiali catodici per batterie sodio-ione 2*

Responsabile del Progetto: Ing. Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work Package: Dott. Pier Paolo Proisini 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 UNINA: Prof. Michele Pavone

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 ATTIVITÀ REDOX DELL'OSSIGENO IN SEGUITO A DESODIAZIONE DEL CATODO $P2-Na_xNi_{0.25}Mn_{0.68}O_2$	6
2.2 INSERZIONE DI Na^+ ATTRAVERSO SUPERFICI DI TiO_2 ANATASIO	9
2.3 INTERCALAZIONE DI Na^+ ALL'INTERFACCIA TRA SUPERFICI DI MoS_2 E GRAFENE: CONFRONTO TRA DUE FASI DI MoS_2 , 1T E 3R ..	12
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

Sommario

Lo sviluppo di sistemi di accumulo di energia che siano sostenibili sia dal punto di vista ecologico che economico è fondamentale per proporre impianti di energia pulita efficienti e funzionali sulla larga scala. Le batterie a ioni sodio offrono questa possibilità, grazie all'abbondanza naturale di sodio sulla superficie terrestre e alla disponibilità di materie prime a basso costo e basso impatto ambientale. È necessario individuare nuovi componenti elettrodici che consentano di raggiungere valori di densità energetica, stabilità dei cicli di carica/scarica, sicurezza, voltaggio di lavoro paragonabili o superiori a quelli delle analoghe batterie a ioni litio già presenti in commercio. Attraverso avanzate tecniche di produzione di materiali elettrodici nanostrutturati, è possibile promuovere notevolmente le cinetiche di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita. In questo contesto, risulta fondamentale comprendere in dettaglio i meccanismi coinvolti nei processi di carica e scarica degli elettrodi (sodiazione/desodiazione) e associarne l'efficienza alle proprietà strutturali ed elettroniche di un dato materiale. Negli studi presentati in questo progetto, lo scopo è stato quello di evidenziare le relazioni struttura-proprietà rilevanti per i processi di inserzione ed estrazione dello ione sodio in elettrodi nanostrutturati potenzialmente validi come anodi (TiO_2 anatasio e MoS_2 /grafene) e catodi ($\text{Na}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$). Metodi di calcolo basati sulla teoria del funzionale della densità, con eventuali ed opportune correzioni descritte caso per caso, hanno permesso di delineare i fattori che incidono sui processi di sodiazione/desodiazione con precisione atomistica e che possono costituire un punto di partenza importante per un design razionale di materiali elettrodici efficienti. In particolare, l'indagine teorica condotta sui due materiali anodici ha evidenziato come la struttura chimica delle superfici esposte può avere un effetto sterico nell'intercalazione del sodio, che dà origine a barriere energetiche di migrazione. Modifiche strutturali volte a impedire tali effetti sterici (ad esempio, crescita preferenziale di nanoparticelle di TiO_2 lungo la direzione (001) oppure vacanze di S in MoS_2 /grafene) sono proposte per migliorare le prestazioni complessive. D'altra parte, l'analisi teorica condotta sul materiale catodico ha rivelato che la chimica redox dell'ossigeno è attivata negli stati desodati del catodo, cioè ad elevati voltaggi, attraverso la formazione di specie metallo-ossigeno mediata da legami Ni-O più labili. Tuttavia, tali siti possono rilasciare O_2 molecolare, causando perdita di capacità specifica irreversibile. Modulare la composizione chimica di tali catodi rendendo meno labili i legami M-O rappresenta una possibile strategia per impedire la perdita di O_2 e quindi migliorare la capacità reversibile. I risultati ottenuti sono oggetto di pubblicazioni scientifiche citate nei riferimenti bibliografici alla fine del documento e pongono le basi per ulteriori studi in cui si terrà conto anche dell'interazione con la matrice elettrolitica.

1 Introduzione

Le batterie a ioni sodio (*Na Ion Battery, NIB*) rappresentano uno dei sistemi di accumulo dell'energia più promettente per applicazioni su larga scala. Si tratta di dispositivi che potrebbero gradualmente sostituire le più diffuse batterie a ioni litio (*Li Ion Battery, LIB*) nel trasporto elettrico o nello stoccaggio dell'energia proveniente da fonti rinnovabili.¹ La più ampia disponibilità del sodio rispetto al litio potrebbe infatti garantire dei costi di produzione nettamente più bassi rispetto alle LIB già in commercio.² Nonostante gli enormi vantaggi previsti su carta, nella pratica è necessario sviluppare nuovi materiali e componenti che possano far fronte alle elevate efficienze richieste per la conversione di energia pulita.³ I principi di funzionamento simili hanno consentito di raggiungere grandi progressi in tempi brevi, ma non tutti i materiali attivi nelle LIB mostrano buone prestazioni in dispositivi analoghi a base di sodio.⁴ Dal punto di vista dell'anodo, questo è dovuto principalmente al diverso raggio ionico tra Li^+ e Na^+ che rende la struttura di molti materiali anodici già usati nelle LIB inefficaci nella formazione di composti di intercalazione stabili con il sodio.⁵ Il design di elettrodi negativi che possano sostituire i materiali grafici rappresenta quindi uno degli aspetti chiave per lo sviluppo di NIB ad alte prestazioni. Alcuni dei materiali studiati e proposti sono, ad esempio, ossidi di metalli di transizione, materiali a singolo strato, matrici carboniose come *hard* e *soft* carbon, leghe metalliche a base di Sn e Si.⁶ Dal punto di vista del catodo, i punti critici sono dati da valori di densità energetica, di stabilità a lungo termine ed il costo (i materiali catodici sono generalmente quelli che determinano il prezzo complessivo del dispositivo).⁷ Gli ossidi di metalli di transizione a strati, aventi formula generale Na_xTMO_2 , rappresentano una classe di materiali catodici promettenti, in quanto capaci di raggiungere capacità specifiche molto elevate grazie all'attività redox dell'anione O^{2-} che può essere promossa a voltaggi elevati.⁸ In questo progetto, ci siamo focalizzati sul catodo $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$, le cui informazioni strutturali (stechiometria, reticolo cristallino, variazioni volumetriche a diversi gradi di sodiazione) sono reperibili dalla letteratura.⁹ La chimica redox dell'ossigeno in questo materiale può essere determinante per le prestazioni del catodo durante i cicli di carica e scarica, in quanto stabilità ed efficienza sono strettamente dipendenti dalla reversibilità dell'evoluzione di $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{\cdot-}/\text{O}_2$. Avvalendoci di metodi computazionali, abbiamo indagato i meccanismi coinvolti nei processi redox anionici al fine di individuare i fattori che ne consentano il controllo e la modulazione e, quindi, di migliorare le prestazioni del materiale nell'inserzione/estrazione dello ione sodio.^{10,11} Un approccio analogo è stato adottato per analizzare le interazioni che si instaurano tra lo ione sodio e le superfici elettrodiche. A tale scopo, abbiamo effettuato degli studi preliminari, selezionando materiali elettrodici promettenti, quali TiO_2 e MoS_2 , di cui si disponeva di dati sperimentali utili per la modellazione delle superfici esposte e per il confronto diretto dei risultati teorici.^{12,13} Il protocollo computazionale così validato potrà quindi essere adottato per studi futuri volti alla descrizione dei meccanismi di inserzione di Na^+ all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

La caratterizzazione teorica dei materiali in esame è stata condotta nell'ambito della teoria del funzionale della densità elettronica (DFT).^{14,15} I metodi DFT risultano essere di gran lunga vantaggiosi in termini di costi computazionali rispetto ai metodi basati sulla funzione d'onda (Hartree-Fock (HF) e post Hartree-Fock (post-HF)), soprattutto quando si tratta di determinare la struttura elettronica di materiali allo stato solido. Secondo i due teoremi di Hohenberg-Kohn, dalla densità elettronica totale dello stato fondamentale di un sistema è possibile risalire al suo potenziale ed è quindi possibile costruire l'Hamiltoniano e la funzione d'onda associata. Tuttavia, la forma funzionale esatta dell'energia non è nota, a causa della presenza del termine di scambio e correlazione di natura non-classica. Tra le approssimazioni che sono state introdotte, quella del gradiente generalizzato (GGA) è una delle più adottate e considera il termine di scambio-correlazione come dipendente non solo dalla densità elettronica locale, ma anche dal valore del suo gradiente. Tutti i calcoli di questo progetto sono stati eseguiti mediante il funzionale di scambio e correlazione PBE, sviluppato nell'ambito della GGA.^{16,17} In quanto teoria dello stato fondamentale, la DFT presenta alcuni limiti che possono essere risolti includendo opportune correzioni. In presenza di metalli di transizione con elettroni spaiati in stati di tipo *d* (*n*-doped TiO_2 , $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$) è stato applicato lo schema DFT+U che consente di correggere il *Self-Interaction Error (SIE)*, errore intrinseco nel formalismo DFT in cui il termine di Coulomb relativo all'interazione di un elettrone con se stesso assume un valore diverso da zero e non trascurabile nel caso di elettroni localizzati.¹⁸ Il termine correttivo, noto come termine di Hubbard, da

inserirlo nello schema di calcolo può essere ottenuto o selezionando il valore che meglio riproduce il bandgap sperimentale del materiale oppure da calcoli *ab initio*. In particolare, è stato applicato il termine correttivo $U_{(Ti)} = 3.3 \text{ eV}^{19}$ nel caso del Ti in TiO_2 e $U_{(Ni,Mn)} = 4.0 \text{ eV}^{20}$ nel caso di Ni e Mn per il materiale $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$. Un metodo alternativo per la correzione del SIE è dato dall'utilizzo di funzionali ibridi, che comporta però costi computazionali nettamente maggiori. Una possibile strategia consiste nell'eseguire calcoli ibridi, a livello ad esempio HSE06, su geometrie precedentemente ottimizzate a livello PBE/PBE+U per una più accurata descrizione della struttura elettronica.^{21,22} Lo schema DFT-D è stato invece considerato per poter includere i contributi delle forze dispersive di tipo van der Waals che altrimenti sarebbero escluse dalla predizione teorica a livello DFT.²³ In particolare, la correzione D3BJ è stata applicata nel caso dell'interfaccia 2D-MoS₂/Grafene e nell'ossido a strati $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$, in cui si può intuire che gli effetti di natura dispersiva hanno un ruolo fondamentale nella descrizione strutturale. Tutti i calcoli sono stati eseguiti mediante il codice VASP (*Vienna ab-initio simulation package*),^{24,25} che consente l'applicazione di metodi DFT con condizioni periodiche al contorno (PBC) in cui la struttura elettronica di un materiale solido cristallino viene risolta nello spazio reciproco. A tal fine, elettroni di core sono trattati mediante pseudopotenziali del tipo PAW (*projector-augmented wave*)^{26,27} e quelli di valenza esplicitamente in basis set di onde piane. I valori di energy cutoff e gli schemi di campionamento dei punti k sono stati determinati mediante test di convergenza su ciascun sistema oggetto di studio. Le barriere di migrazione associate ai percorsi di minima energia (MEP) per il processo di migrazione dello ione sodio all'interno di materiali anodici sono state determinate mediante il metodo delle *Climbing Image-Nudge Elastic Band* (CI-NEB), implementato nel codice VASP.²⁸ Le strutture a bande per le eterogiunzioni MoS₂/Grafene sono state calcolate in maniera auto-consistente a livello di teoria PBE-D3BJ lungo la direzione Γ -K-M- Γ nello spazio reciproco e considerando 10 suddivisioni per ciascun segmento. L'approccio della *Special quasi-random structure* (SQS) è stato adottato per costruire un modello strutturale realistico del materiale $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$, in cui gli atomi di Ni e Mn occupano lo stesso sito cristallografico all'interno del gruppo spaziale $P6/3mmc$ con una disposizione disordinata che può essere assimilata a quella di una soluzione solida randomica.²⁹ Grazie allo strumento ATAT, è possibile determinare la distribuzione che massimizza l'entropia configurazionale del cluster considerato, cioè all'interno della supercella della dimensione desiderata.³⁰ Per costruire le superfici dei materiali in esame, è stato utilizzato un approccio di tipo slab, in cui viene inserito uno strato di vuoto lungo una direzione della cella tale da evitare interazioni non fisiche tra immagini periodiche, così da simulare una terminazione superficiale. Per correggere il calcolo su un modello slab da effetti di polarizzazione a lungo raggio lungo la direzione del vuoto, sono state incluse opportune correzioni di dipolo.³¹

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

L'attività di ricerca condotta nell'ambito di questo progetto ha riguardato lo studio teorico dei processi di inserzione/deinserzione dello ione sodio alle interfacce di elettrodi nanostrutturati per batterie a ioni sodio. In particolare, l'indagine teorica sull'attività redox dell'ossigeno correlata alla desodiazione del catodo $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ è riportata nel paragrafo 2.1, mentre l'analisi dei meccanismi di intercalazione e migrazione dello ione sodio sulle superfici di TiO_2 anatasio e MoS₂/Grafene è descritta, rispettivamente, nei paragrafi 2.2 e 2.3

2.1 Attività redox dell'ossigeno in seguito a desodiazione del catodo $P2\text{-Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$

Gli ossidi metallici con strutture a strati, di formula generale Na_xTMO_2 ($0 < x < 1$) risultano essere promettenti catodi per batterie al sodio, in quanto possono essere facilmente prodotti attraverso schemi di sintesi semplici e con elevate prestazioni elettrochimiche.^{8,32} La struttura è costituita da strati planari di ioni metallici alcalini si alternano con strati di ottaedri (TMO_6) da cui gli ioni Na possono deintercalare e reintercalare in seguito a cicli di carica/scarica. La desodiazione/sodiazione della struttura è compensata dalla ossidazione/riduzione degli ioni metallici (TM). Tali strutture possono cristallizzare in diversi reticoli, dando luogo a fasi del tipo O3 o P2 a seconda della simmetria dei siti occupati dal Na (ottaedrica, O, o prismatica, P)

e del numero di strati di TMO_2 contenuti nella cella unitaria (3 strati con schema ABC oppure 2 strati con sequenza ABBA).³³ I polimorfi P2 di solito manifestano prestazioni migliori rispetto alle fasi O3, grazie alla presenza di percorsi di diffusione più ampi che determinano una maggiore mobilità del Na^+ e alla possibilità di raggiungere contenuti di Na più elevati che si traducono in una maggiore capacità specifica.³⁴ Tuttavia, le transizioni di fase P2-O2 sono molto frequenti durante le ciclagioni elettrochimiche e sono la principale causa di instabilità e perdita di capacità.³⁵ È stato dimostrato che per stabilizzare la fase P2 e quindi inibire la transizione di fase durante la ciclazione della batteria, è possibile attuare opportune sostituzioni al sito TM.³⁶ Una delle stechiometrie recentemente proposte, $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ (NNMO), nella fase P2 ha mostrato un'ottima stabilità strutturale ed eccellenti prestazioni elettrochimiche.⁹ Esperimenti EELS e xSAS hanno evidenziato che le particelle di NNMO in seguito a ciclazione elettrochimica mostrano un gradiente di stati di ossidazione dei siti TM che è stato attribuito alla perdita di ossigeno. È noto che la capacità specifica di questi materiali può essere notevolmente aumentata dall'attivazione della chimica redox dell'ossigeno ad alti voltaggi.^{11,37,38} In particolare, la presenza di vacanze nei siti dei TM sembra avere un effetto positivo nella stabilizzazione di buche elettroniche sul sottoreticolo di ossigeno, e quindi nella promozione della sua ossidazione.³⁹ Tuttavia, è necessario proporre studi dettagliati sui meccanismi di compensazione di carica che possano chiarire il ruolo di ciascun elemento componente nella chimica redox dell'ossigeno al fine di poter controllarne la reversibilità e impedire quindi il rilascio di O_2 . Pertanto, abbiamo proposto uno studio da principi primi del catodo ad alta energia P2- $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$, focalizzandoci sulle caratteristiche elettroniche di ciascun elemento al variare dello stato di sodiazione. La composizione indicata è stata simulata introducendo due vacanze di Mn nel materiale stechiometrico $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, il cui modello strutturale è stato ottenuto mediante l'approccio SQS. L'analisi della struttura elettronica degli stati di sodiazione x Na = 0.75, 0.50, 0.25, 0.125 è riportata in Figura 5.

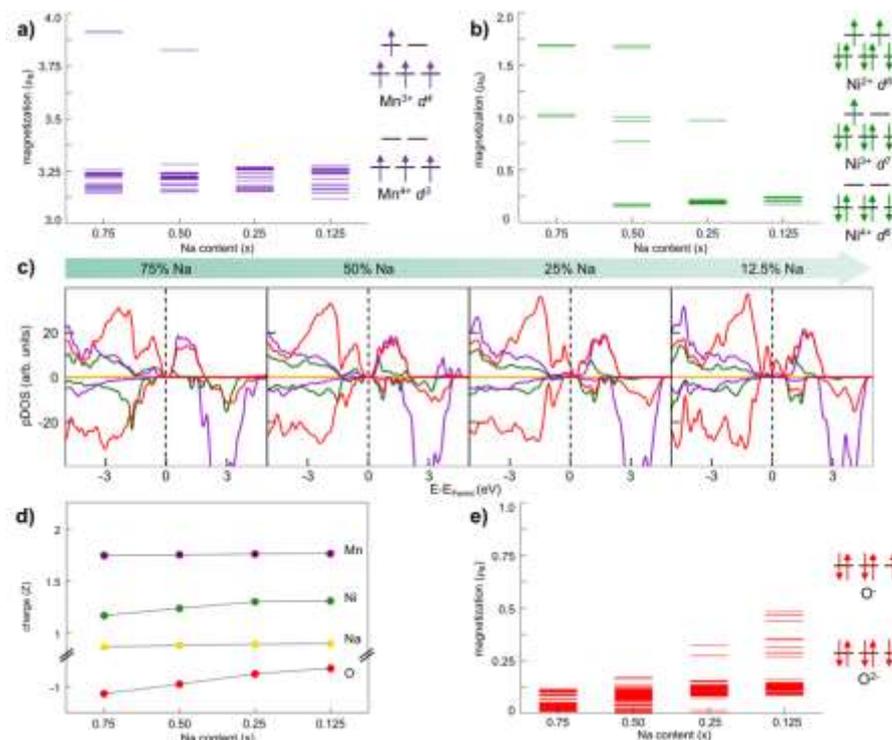


Figura 1. Analisi della struttura elettronica di NNMO in funzione della composizione di Na: magnetizzazione degli atomi di a) Mn e Ni) con relativa configurazione elettronica; c) PDOS; d) cariche di Bader mediate per ciascun elemento; e) magnetizzazione degli atomi di O con relativa configurazione elettronica. Codice di colore: giallo, stati s del Na; viola, stati d del Mn; verde, stati d del Ni; rosso, stati p del O.

Osservando i diversi grafici in Figura 1 è evidente che: (i) il Mn non ha un ruolo redox attivo, mantenendo il suo stato di ossidazione IV costante per tutta la fase di desodiazione; (ii) il Ni inizia ad ossidarsi da Ni(II) a Ni(III) per x Na = 0.25, e ulteriormente a Ni(IV) per x Na = 0.125; (iii) l'O partecipa attivamente al processo di

ossidazione in corrispondenza degli stati più desodati, soprattutto per $x \text{ Na} = 0.125$. Per poter valutare la tendenza del materiale di perdere ossigeno, abbiamo indagato la formazione di vacanze di ossigeno e di complessi metallo-diossigeno in funzione del contenuto di sodio. L'energia di formazione di una vacanza di ossigeno può essere quantificata secondo l'Equazione 8:

$$E_{V_O} = E_{def} - E_{prist} + \frac{1}{2}E_{O_2} \quad (\text{eq. 8})$$

E_{def} e E_{prist} sono, rispettivamente, le energie totali del sistema ridotto (in cui cioè è stato rimosso un atomo di ossigeno neutro) e del sistema puro, mentre E_{O_2} è l'energia totale di una molecola di ossigeno isolata in una box calcolata allo stesso livello di teoria. I risultati sono elencati in Tabella 5. Sono state considerati quattro tipi di vacanze che differiscono per l'intorno chimico: le etichette 1/2 identificano vacanze di ossigeno vicine/lontane rispetto al sito vacante di Mn, e quindi coordinate da due/tre atomi; le etichette a/b identificano invece configurazioni del tipo Mn-V_O-Mn/Mn-V_O-Ni.

Tabella 1. Energie di formazione delle vacanze di ossigeno espresse in eV e calcolate a livello di teoria PBE+U-(D3BJ) secondo l'Equazione 8.

x Na	V _O (1a)	V _O (1b)	V _O (2a)	V _O (2b)
0.75	1.866	2.623	3.204	3.443
0.50	1.944	1.447	2.865	2.858
0.25	1.515	1.079	2.454	2.587
0.125	1.077	0.114	2.537	2.390

Dai valori riportati in Tabella 1, si può notare che: (i) la formazione di vacanze del tipo V_O(1) è più favorevole rispetto a quelle di tipo V_O(2), poiché è più facile rompere due legami rispetto a tre; (ii) in generale, la formazione di vacanze di ossigeno diventa più favorevole all'aumentare della desodiazione, secondo il criterio generale di compensazione di carica per cui è più facile ridurre (formare vacanze di ossigeno) un sistema già ossidato (desodato); (iii) negli stati più desodati, le configurazioni del tipo Mn-V_O-Ni sono più favorevoli di quelle Mn-V_O-Mn, indicando una maggiore labilità del legame Ni-O per $x \text{ Na}$ più bassi. L'energia di formazione di complessi metallo-diossigeno è stata invece quantificata dalla seguente equazione:

$$\Delta E = E_{dioxygen} - E_{NNMO} \quad (\text{eq. 9})$$

$E_{dioxygen}$ e E_{NNMO} sono, rispettivamente, le energie totali del sistema in cui si è formata la specie diossigeno e quella del sistema puro. Le strutture identificate per $x \text{ Na} = 0.25$ e $x \text{ Na} = 0.125$ sono rappresentate in Figura 2.

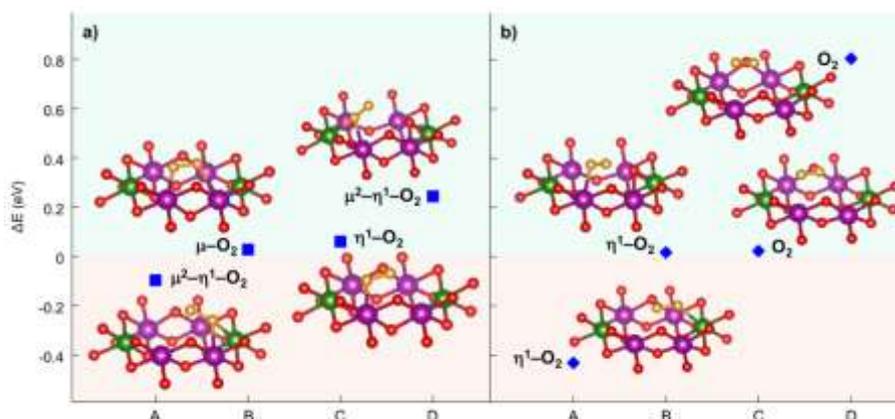


Figura 2. Strutture dei complessi metallo-diossigeno identificate per a) $x \text{ Na} = 0.25$ e b) $x \text{ Na} = 0.125$. I dettagli strutturali riguardanti distanze di legame e coordinazioni sono riportati in Tabella 6. Codice di colore: viola, atomi di Mn; verde, atomi di Ni; rosso, atomi di O; arancione, atomi di O relativi al diossigeno. Per maggiore chiarezza sono rappresentati solo gli atomi più vicini al complesso metallo-diossigeno.

Ogni struttura è stata assegnata ad uno specifico complesso metallo-ossigeno in base alle distanze di legame O-O e M-O e alla loro coordinazione geometrica, come mostrato in Tabella 2.

Tabella 2. Distanze O-O e M-O dei complessi metallo-diossigeno rappresentate in Figura 6 per $x Na = 0.25$ (top) e $x Na = 0.125$ (bottom) e relativa denominazione in base alla geometria di coordinazione.

$x Na$	struttura	d_{O-O} (Å)	d_{M-O} (Å)	gruppo	coordinazione
0.25	A	1.266	2.153 (Mn) - 2.272 (Ni)	$\mu^2-\eta^1-O_2$	a ponte
	B	1.293	2.074 (Mn) - 2.383 (Mn)	$\mu-O_2$	a ponte binucleare
	C	1.289	2.022	η^1-O_2	terminale
	D	1.263	2.281 (Mn) - 2.062 (Ni)	$\mu^2-\eta^1-O_2$	a ponte
0.125	A	1.279	2.123	η^1-O_2	terminale
	B	1.288	2.155	η^1-O_2	terminale
	C	1.243	-	O_2	O_2 molecolare
	D	1.231	-	O_2	O_2 molecolare

Dal confronto dei dati riportati in Tabella 2 e Figura 2, si può concludere che l'ossidazione dell'ossigeno è presente nel sistema con $x Na = 0.25$, in cui la formazione di un superossido a ponte tra un Mn e un Ni (configurazione A) è favorita termodinamicamente e potrebbe spiegare l'evidenza sperimentale di aumento di capacità specifica a valori di voltaggi pari a circa 4.1 V. A concentrazioni di sodio più basse, i nostri calcoli prevedono la formazione di O_2 molecolare dai siti vacanti in Mn, con energie di formazione associate molto basse. Tale risultato potrebbe giustificare il dato sperimentale di capacità specifica irreversibile durante il primo ciclo di carica del materiale. Tale studio ha consentito la preparazione di un manoscritto che è attualmente in fase di *peer-review*.

2.2 Inserzione di Na^+ attraverso superfici di TiO_2 anatasio

Il biossido di titanio è un materiale funzionale versatile che presenta svariate applicazioni in celle solari, fotocatalisi e batterie. L'equilibrio complessivo tra prestazioni, stabilità e costi lo rende uno dei materiali più studiati nella ricerca di base e applicata. Le prestazioni del TiO_2 in LIB sono paragonabili a quelle dei materiali grafittici (elevata capacità teorica reversibile, 335 mAhg^{-1} , bassa variazione di volume in seguito a ciclazione, meno del 4%), e le eccellenti proprietà meccaniche possono garantire una elevata sicurezza del dispositivo. La scarsa conduttività elettrica ($\sim 1,9 \cdot 10^{-12} \text{ S m}^{-1}$) può essere migliorata combinando il TiO_2 con materiali carboniosi, mentre opportune ingegnerizzazioni a livello nanometrico che aumentino il rapporto superficie/volume e, quindi, l'area di contatto all'interfaccia elettrodo/elettrolita possono sensibilmente aumentarne la diffusività ionica. Materiali nanostrutturati a base di TiO_2 (nanoparticelle (NP) di TiO_2 funzionalizzate con rivestimenti in carbonio) sono sempre più testati come elettrodi negativi in batterie a ioni sodio.^{40,41} Tuttavia, aspetti strutturali come cristallinità e morfologia possono essere determinanti. Ad esempio, in un recente studio riportato da Longoni *et al.*¹² è stato evidenziato che l'attività delle NP di anatasio in NIB dipende dal tipo di superficie esposta. In particolare, le terminazioni (100) e (001) appaiono molto più efficaci rispetto alla superficie (101), che è la più stabile. Abbiamo quindi proposto uno studio del meccanismo di interazione e successivo stoccaggio dello ione sodio nelle diverse superfici esposte sulle nanoparticelle, al fine di fornire un'interpretazione teorica delle evidenze sperimentali. Seguendo l'ipotesi avanzata nello studio sopracitato, abbiamo analizzato non solo l'adsorbimento di Na^+ sulle tre diverse superfici, ma anche la sua inserzione all'interno della struttura cristallina del materiale. Le superfici (101), (100) e (001) di TiO_2 anatasio sono state costruite partendo dal bulk del materiale mediante l'approccio di tipo slab, includendo 6 layer in ciascuno di essi e considerando supercelle tali che l'area superficiale fosse paragonabile nei tre sistemi. Dopo aver validato il nostro metodo di calcolo con dati sperimentali e teorici già

presenti in letteratura (costanti di cella, energie di superficie),^{42,43} abbiamo simulato le interazioni Na-TiO₂ che si stabiliscono all'interfaccia (adsorbimento) e durante il processo di sodiazione (inserzione nel layer immediatamente sottostante la superficie) per ciascuna superficie. Le geometrie ottimizzate a livello di teoria DFT+U sono riportate in Figura 1. Per ciascun sistema del tipo Na^{OUT}-TiO₂ e Na^{IN}-TiO₂ sono state calcolate le energie di adsorbimento e inserzione corrispondenti, definite nelle Equazioni 1 e 2:

$$E_{ads} = E_{Na_{OUT}} - E_{slab} - \frac{1}{2}E_{Na} \quad (\text{eq. 1})$$

$$E_{ins} = E_{Na_{IN}} - E_{slab} - \frac{1}{2}E_{Na} \quad (\text{eq. 2})$$

$E_{Na_{OUT}}$, $E_{Na_{IN}}$ e E_{slab} sono, rispettivamente, le energie totali dei sistemi con Na adsorbito, Na^{OUT}-TiO₂, Na inserito, Na^{IN}-TiO₂, e dello slab da solo, mentre E_{Na} è l'energia totale del Na metallico (bcc) calcolato con lo stesso livello di teoria. I risultati sono riportati in Tabella 3. Per valutare l'origine dei diversi adsorbimenti, abbiamo quantificato l'energia di distorsione:

$$E_{dist} = E_{slab}^{Na_{OUT}} - E_{slab} \quad (\text{eq. 3})$$

$E_{slab}^{Na_{OUT}}$ e E_{slab} sono, rispettivamente, l'energia totale dello slab dopo e prima l'adsorbimento di Na. Osservando i valori riportati in Tabella 4 è possibile notare che gli effetti di distorsione strutturale spiegano l'andamento delle energie di adsorbimento: l'interazione Na-TiO₂ in superficie segue l'ordine (100) > (101) > (001), laddove il processo di adsorbimento è accompagnato ad una minore distorsione strutturale del reticolo di anatasio. Inoltre, come si può notare nel pannello inferiore della Figura 3, il sito di adsorbimento sulla superficie (100) mostra anche delle interazioni stabilizzanti tra Na⁺ e O²⁻ che non sono presenti negli altri casi, giustificando ulteriormente la variazione energetica più favorevole.

Tabella 3. Energie di adsorbimento, E_{ads} , ed inserzione, E_{ins} , calcolate secondo le Equazioni 1 e 2, rispettivamente. I valori di E_{ins} sono confrontati con il valore ottenuto per il bulk. Le energie di distorsione, E_{dist} , sono calcolate dall'Equazione 3.

	E_{ads} (eV)	E_{ins} (eV)	E_{dist} (eV)
<i>bulk</i>		0.531	
(101)	-1.120	0.266	0.577
(100)	-1.554	0.460	0.318
(001)	-0.801	0.364	0.726

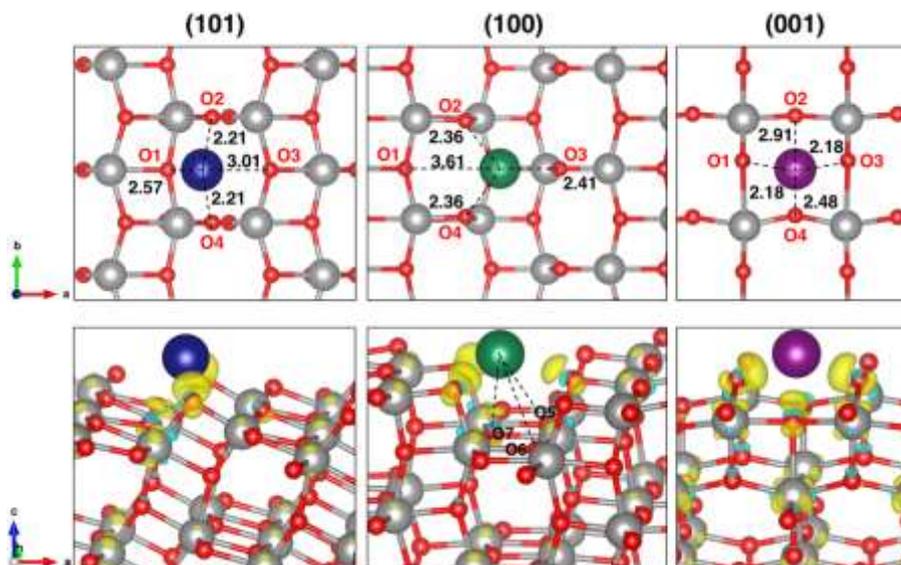


Figura 3. (*pannello superiore*): strutture di minima energia ottenute a livello di teoria PBE+U per Na adsorbito su superfici TiO₂. Le distanze Na-O riportate sono espresse in Å; (*pannello inferiore*) relative rappresentazioni delle variazioni di densità di carica all'interfaccia (0.004 a.u. valore di isodensità). Codice di colore: giallo, accumulo di densità elettronica; celeste, diminuzione di densità elettronica; grigio, atomi di Ti; rosso, atomi di O; blu, verde e viola, atomo di Na sulle superfici (101), (100) e (001), rispettivamente. Nel sito di adsorbimento (100) sono evidenziate le interazioni extra: Na-O5 e Na-O6 sono 3.51Å e Na-O7 è 2.59Å.

Seppur semplice, questo modello non è in grado di spiegare l'elevata attività osservata per la superficie (001).⁴⁴ Ciò è dovuto al fatto che il meccanismo di sodiazione dell'anatasio avviene attraverso l'intercalazione dello ione sodio, come suggerito dal comportamento pseudocapacitivo osservato durante i test in cella.¹² Abbiamo quindi modellato un processo di migrazione dello ione sodio dal suo sito di adsorbimento superficiale al suo sito di inserzione nella *subsurface layer*. Il percorso di minima energia può essere determinato mediante il metodo CI-NEB. Il grafico riportato in Figura 4 mostra che le barriere di migrazione, ovvero le variazioni energetiche associate al passaggio dello ione sodio dalla superficie dell'anatasio all'interno del suo canale di stoccaggio e diffusione, sono diverse tra le tre superfici esposte. In particolare, la superficie (001) mostra la barriera di migrazione più bassa, indice di una maggiore attività. Per spiegare questo andamento, abbiamo individuato un descrittore strutturale intuitivo, ovvero l'area effettiva, a_{min} , che lo ione sodio deve attraversare durante il percorso di migrazione. Misurando tale area, definita come la minima distanza tra due atomi di Ti sul layer superficiale, nella struttura di minima, Na^{OUT}, e di massima energia, Na^{TS}, appare evidente che la minore energia di migrazione è correlata alla maggiore area nel caso della superficie (001). Le barriere di migrazione hanno quindi un'origine puramente strutturale: la superficie che mostra il minor ostacolo sterico all'intercalazione del sodio mostrerà un'elevata efficienza di sodiazione.

Tabella 4 Area totale, A_{tot} , ed effettiva, a_{min} , esposta sulla superficie di ciascuna terminazione. Na^{OUT} rappresenta la struttura di minima energia del sistema adsorbito, mentre Na^{TS} è la struttura a più alta energia, ovvero lo stato di transizione lungo il percorso di migrazione.

	A_{tot} (Å ²)		a_{min} (Å ²)		E_{migr}^{OUT} (eV)
	Na ^{OUT}	Na ^{TS}	Na ^{OUT}	Na ^{TS}	
(101)	11.4	12.3	8.7	9.6	2.641
(100)	11.4	12.6	8.7	9.9	2.814
(001)	15.2	14.9	15.1	14.8	1.463

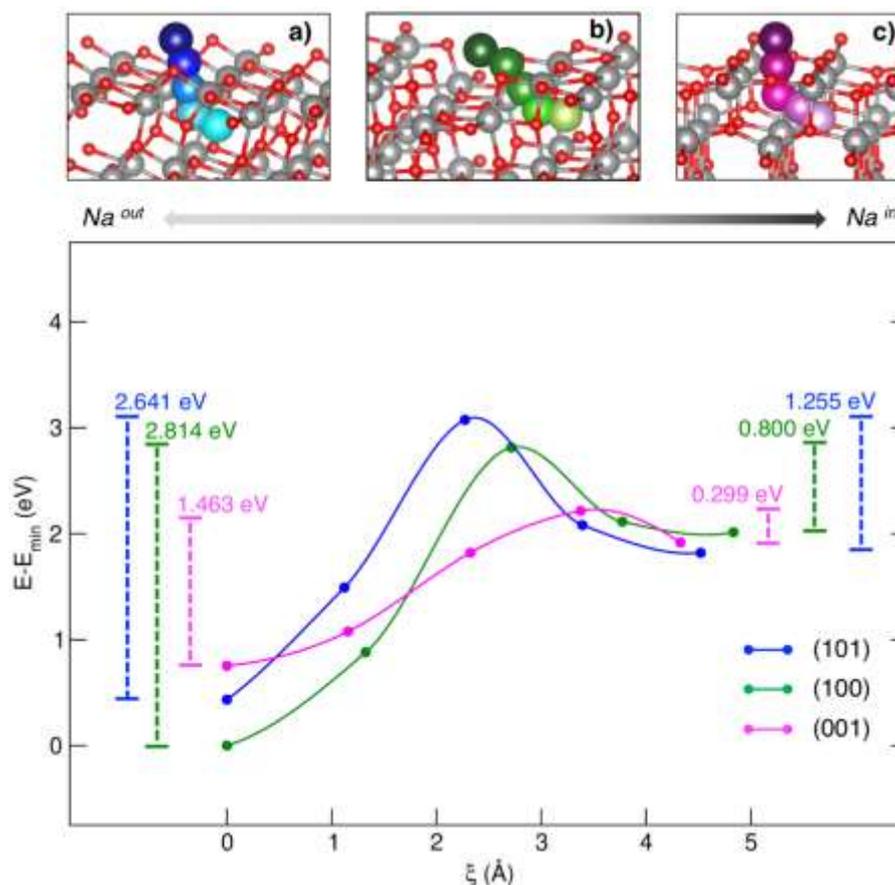


Figura 4. (pannello superiore): rappresentazione dei percorsi di minima energia ottenuti a livello di teoria PBE+U mediante CI-NEB per la migrazione di Na nelle superfici a) (101), b) (100) e c) (001); (pannello inferiore): grafico delle variazioni energetiche corrispondenti in funzione della coordinata del processo, *i.e.*, la distanza Na-Na tra due punti contigui.

I risultati descritti in questo paragrafo sono oggetto di un lavoro pubblicato nel 2020 sulla rivista scientifica internazionale *Nanoscale Advances*.⁴⁵

2.3 Intercalazione di Na⁺ all'interfaccia tra superfici di MoS₂ e Grafene: confronto tra due fasi di MoS₂, 1T e 3R

I materiali 2D costituiscono una classe di sistemi promettenti per svariate applicazioni in catalisi, elettronica e optoelettronica. Nell'ultimo decennio sono state messe a punto strategie di sintesi efficienti e a basso costo per la loro produzione su larga scala, quali l'esfoliazione meccanica o chimica.⁴⁶ Tra questi, i dicalcogenuri dei metalli di transizione sono molto studiati oltre che per le proprietà eccellenti anche per la loro abbondanza naturale. Il disolfuro di molibdeno (MoS₂) è un materiale molto flessibile, con elevate efficienze sia come catalizzatore della reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER) che come elettrodo negativo nelle batterie agli ioni di litio (LIB).⁴⁷ La struttura del materiale risulta favorevole anche all'intercalazione di ioni Na⁺. Nonostante l'elevata capacità teorica reversibile, sussistono problemi connessi alla bassa conduttività elettrica e alle variazioni di volume significative in seguito ai processi di sodiazione/desodiazione. Come accennato precedentemente, la combinazione con matrici carboniose offre una possibile soluzione.⁴⁸ In particolare, è stato proposto l'accoppiamento con grafene che contribuirebbe significativamente non solo alla conducibilità e alla robustezza meccanica, ma anche alla cinetica di carica/scarica e alla stabilità dell'efficienza di ciclazione. Elettrodi ibridi del tipo MoS₂/grafene sono stati testati in celle al sodio sia come compositi che come singolo strato, mostrando valori di capacità specifica reversibile stabili ed elevata efficienza coulombiche.¹³ È importante tenere in considerazione il polimorfismo

di MoS₂. L'esfoliazione di MoS₂ può infatti portare a strutture a singolo strato che differiscono sia per caratteristiche strutturali che per proprietà elettroniche: le fasi 2H e 3R, termodinamicamente stabili e semiconduttive, hanno la medesima struttura monostrato a simmetria prismatiche trigonali e impacchettamento interstrato diverso; le fasi 1T e 1T' sono invece metastabili e metalliche, con simmetria ottaedrica ed ottaedrica distorta, rispettivamente. Nonostante la maggior parte degli studi sia stata dedicata agli elettrodi 2H-MoS₂/Grafene, vi è un numero crescente di lavori focalizzati sulla fase 1T. Elettrodi a singolo strato contenenti la fase 1T possono infatti essere ottenuti con elevate rese mediante esfoliazione assistita da intercalazione ionica e sembrano anche limitare la diminuzione di capacità specifica nei processi di carica/scarica.^{49,50} Al fine di ottimizzare un design razionale di questo tipo di elettrodi nanostrutturati, può essere importante studiare l'effetto dell'eterostruttura sui meccanismi di intercalazione e migrazione dello ione sodio. Ci siamo quindi focalizzati dapprima sulla caratterizzazione teorica dell'interfaccia tra i due materiali a singolo strato, allo scopo di descriverne le proprietà strutturali ed elettroniche. Successivamente, abbiamo valutato il ruolo delle diverse fasi di 2D-MoS₂ (cioè 1T e 3R) nel determinare l'attività del materiale ibrido rispetto all'assorbimento e alla diffusione dello ione sodio. Dopo aver validato il metodo di calcolo con dati sperimentali presenti in letteratura sia in termini di parametri di cella che di struttura elettronica dei bulk di 1T- e 3R-MoS₂,⁵¹⁻⁵⁴ abbiamo estratto i singoli strati per interfacciarli al grafene, ottenendo quindi i due sistemi ibridi 2D, 1T-MoS₂/Grafene e 3R-MoS₂/Grafene. In Tabella 1 sono raccolti i parametri strutturali, il mismatch reticolare e le energie di legame e adesione, calcolati secondo le Equazioni 4-6:

$$\varepsilon \% = \left(\frac{a^{hybrid}}{a^{pristine}} - 1 \right) \times 100 \quad (\text{eq. 4})$$

$$\Delta E_{bind} = E_{MoS_2/G} - E_{MoS_2} - E_G \quad (\text{eq. 5})$$

$$\Delta E_{adh} = E_{MoS_2/G} - E_{MoS_2}^{MoS_2/G} - E_G^{MoS_2/G} \quad (\text{eq. 6})$$

a^{hybrid} e $a^{pristine}$ sono, rispettivamente, le costanti di cella dell'eterostruttura e del materiale isolato nelle corrispettive strutture di equilibrio. $E_{MoS_2/G}$, E_{MoS_2} e E_G sono, rispettivamente, le energie totali del materiale ibrido, del singolo strato di MoS₂ e del grafene nelle loro geometrie di equilibrio, mentre $E_{MoS_2}^{MoS_2/G}$ e $E_G^{MoS_2/G}$ sono le energie dei singoli strati di MoS₂ e grafene calcolate alla geometria dell'eterostruttura. Come si può notare dai valori elencati in Tabella 5, la formazione dei due materiali ibridi risulta essere termodinamicamente favorevole. I valori paragonabili di energia di adesione indicano che l'entità dell'interazione elettronica all'interfaccia è simile per le due fasi, mentre l'energia di legame più negativa nel caso del sistema 1T-MoS₂/G accompagnata da valori più bassi di mismatch reticolare suggerisce una maggiore facilità di formazione di questa eterostruttura, evidentemente dovuta alla minore distorsione strutturale.

Tabella 5. Costante di cella, a , distanza interlayer, d , mismatch reticolare, ε , energia di binding, ΔE_{bind} , e di adesione, ΔE_{adh} , calcolate per le due eterostrutture 1T-MoS₂/G e 3R-MoS₂/G a livello di teoria PBE-D3BJ (vedere Equazioni 4-6).

FASE	A (Å)	D (Å)	ε / MOS ₂	ε / G	ΔE_{BIND} (EV)	ΔE_{ADH} (EV)
1T-MoS ₂ /G	9.810	3.110	2.17%	-0.71%	-0.665	-1.649
3R-MoS ₂ /G	9.758	3.350	3.26%	-1.25%	-0.026	-1.653

Dalle strutture a bande riportate in Figura 5, si evince che entrambi i sistemi sono conduttivi. In 3R-MoS₂/G, le bande del grafene determinano essenzialmente alla conduzione elettronica, mentre il contributo della 1T nel sistema 1T-MoS₂/G non è sicuramente trascurabile. L'analisi della struttura elettronica rivela che entrambe le interfacce sono caratterizzate da contatti di tipo p , con evidente trasferimento di carica dalla superficie di grafene a quella di MoS₂. La superficie di MoS₂ presenta quindi una densità elettronica maggiore

per effetto della formazione dell'interfaccia con il grafene, facendo presupporre un ruolo attivo nell'interazione con gli ioni Na⁺.

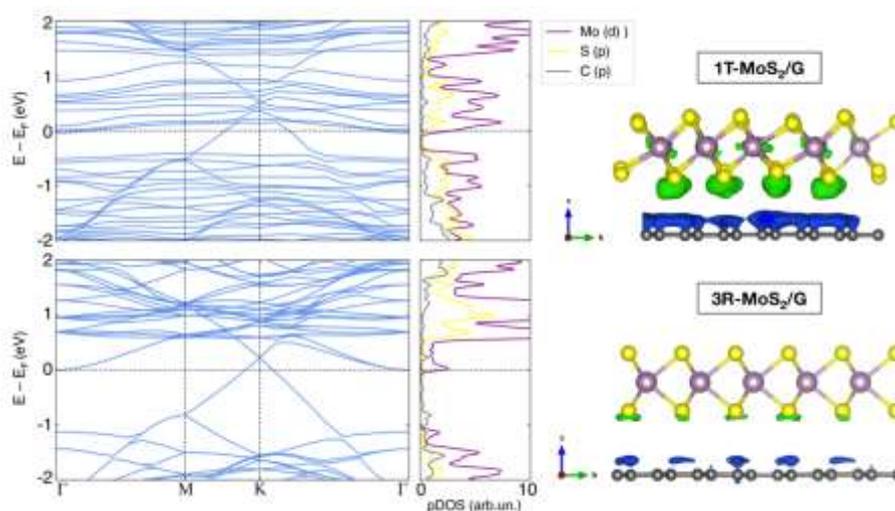


Figura 5. Analisi della struttura elettronica di 1T- e 3R-MoS₂/Grafene: (da sinistra a destra) struttura a bande, PDOS e variazioni di densità di carica all'interfaccia (0.00027 a.u. valore di isodensità). Codice di colore: viola, atomi di Mo; giallo, atomi di S; grigio, atomi di C; verde/blu, accumulo/diminuzione di densità elettronica.

Ciò è stato verificato nello studio dell'intercalazione e della migrazione di Na⁺ all'interfaccia 2D sopradescritta. Le energie di intercalazione, calcolate secondo l'Equazione 7, sono state determinate per diversi siti identificati nello spazio interstrato tra MoS₂ e grafene.

$$\Delta E_{int} = E_{Na@host} - E_{host} - \frac{1}{2} E_{Na} \quad (\text{eq. 7})$$

$E_{Na@host}$ e E_{host} sono, rispettivamente, le energie totali del sistema con Na intercalato nell'eterostruttura e l'eterostruttura singola, mentre E_{Na} è l'energia totale del Na metallico (bcc) calcolato con lo stesso livello di teoria. Dai dati riportati in Tabella 6, si può notare come tutte le energie di intercalazione siano negative, a prescindere dal tipo di sito considerato e dalla fase. Tuttavia, il sistema 1T-MoS₂/G mostra interazioni più forti con Na, in accordo con l'evidenza sperimentale per cui la stabilità della fase 1T aumenta in presenza di ioni alcalini intercalanti.⁴⁹

Tabella 6. Energie di intercalazione dello ione sodio nei diversi siti in esame sia in 1T-MoS₂/G che 3R-MoS₂/G, calcolate secondo l'Equazione 7, a livello di teoria PBE-D3BJ. I valori riportati sono espressi in eV.

FASE	TOP-HOLLOW	HOLLOW-HOLLOW	TOP-EDGE	HOLLOW-EDGE
1T-MoS ₂ /G	-1.222	-0.914	-1.105	-1.150
3R-MoS ₂ /G	-0.162	-0.131	-0.089	-0.065

Come descritto anche per l'anatasio, il processo di sodiazione all'anodo non può prescindere dalla migrazione. Abbiamo quindi utilizzato il metodo CI-NEB per determinare i percorsi di minima energia nel processo di migrazione del Na alle interfacce ibride 1T- e 3R-MoS₂/G. In questo caso però la complessità strutturale delle interfacce determina la presenza di un numero elevato di siti di intercalazione e quindi di più percorsi di migrazione plausibili. Le barriere calcolate per ciascun percorso sono mostrate nel pannello b della Figura 6.

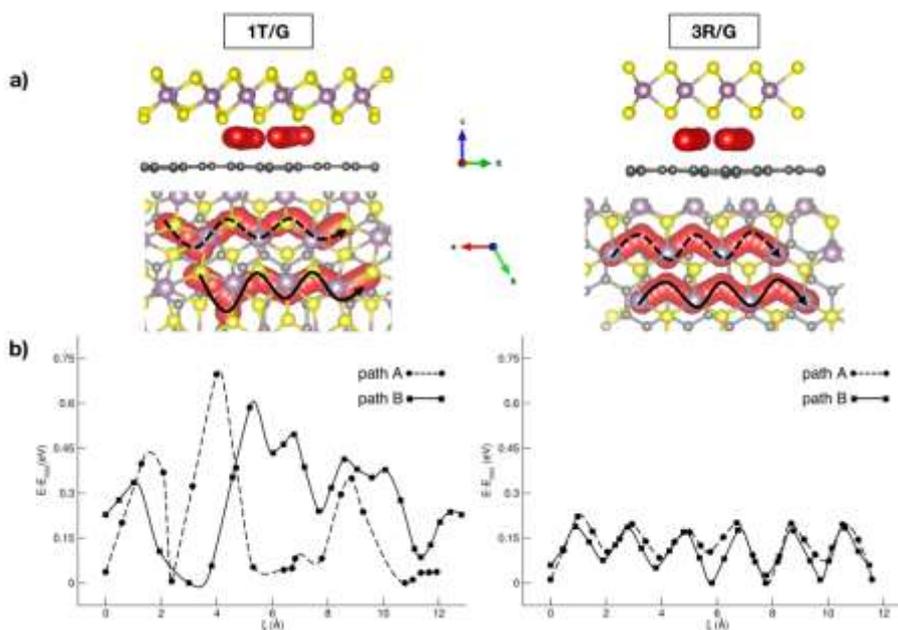


Figura 6 a) rappresentazione dei percorsi di minima energia ottenuti a livello di teoria PBE-D3BJ mediante CI-NEB per la migrazione di Na all'interfaccia 2D-MoS₂/Grafene; **b)** grafico delle variazioni energetiche corrispondenti in funzione della coordinata del processo, *i.e.*, la distanza Na-Na tra due punti contigui. Codice di colore: viola, atomi di Mo; giallo, atomi di S; grigio, atomi di C; rosso, atomi di Na.

Dai grafici riportati in Figura 4, si può osservare come l'energetica di diffusione all'interfaccia 1T-MoS₂/G sia molto più irregolare. Analisi strutturali più approfondite hanno evidenziato che la distanza e la coordinazione tra il Na e gli atomi di S vicini rappresentano l'origine delle barriere di migrazione. Come nel caso del TiO₂, la diffusività del sodio dipende da fattori essenzialmente sterici. Tenendo conto però della maggiore stabilità e attività della fase 1T rispetto all'interazione col grafene e all'intercalazione dello ione sodio, un design razionale potrebbe prevedere l'introduzione di difetti (come, ad esempio, vacanze di zolfo) per migliorarne le proprietà di migrazione. I risultati soprariportati sono oggetto di un lavoro pubblicato nel 2021 sulla rivista scientifica internazionale *The Journal of Physical Chemistry C*.⁵⁵

3 Conclusioni

L'indagine teorica condotta con metodi di calcolo basati su principi primi ha consentito studi approfonditi su alcuni aspetti determinanti nella ricerca di materiali performanti per batterie a ioni sodio. La descrizione atomistica dei meccanismi di ossidazione dell'ossigeno durante la desodiazione di P2-Na_xNi_{0.25}Mn_{0.68}O₂ ha permesso di chiarire quali sono i fattori che promuovono tale processo redox ma che possono però portare al rilascio di O₂. Il design razionale di catodi ad alta energia non deve quindi prescindere dalla modulazione della struttura chimica del materiale catodico, promuovendo la presenza di legami metallo-ossigeno meno labili rispetto a quello Ni-O. D'altra parte, sui due materiali anodici selezionati come casi-studio, il TiO₂ anatasio e l'eterostruttura MoS₂/Grafene, è stato evidenziato come fattori puramente strutturali, e quindi intrinseci del materiale, hanno un effetto diretto sulle proprietà di intercalazione e migrazione dello ione sodio. L'approccio computazionale ha quindi consentito di individuare dei semplici descrittori che possono rivelarsi utili nel design e nella predizione delle prestazioni di sistemi chimicamente simili. In conclusione, lo sviluppo di materiali efficienti per batterie a ioni sodio è intimamente connesso alla comprensione dei processi che avvengono all'interfaccia elettrodo/elettrolita. La complessità di tali meccanismi può essere risolta mediante indagini atomistiche accurate su modelli strutturali che siano adeguati a rappresentare elettrodi nanostrutturati, quali slab di superficie ed interfacce.

4 Riferimenti bibliografici

- (1) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* (80-.). **2011**, *334* (6058), 928 LP – 935.
- (2) Eftekhari, A.; Kim, D.-W. Sodium-Ion Batteries: New Opportunities beyond Energy Storage by Lithium. *J. Power Sources* **2018**, *395*, 336–348.
- (3) Hwang, J. Y.; Myung, S. T.; Sun, Y. K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (12), 3529–3614.
- (4) Wang, L. P.; Yu, L.; Srinivasan, M.; Xu, Z. J.; Wang, X. Recent Developments in Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (18), 9353–9378.
- (5) Muñoz-Márquez, M. Á.; Saurel, D.; Gómez-Cámer, J. L.; Casas-Cabanas, M.; Castillo-Martínez, E.; Rojo, T. Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (20), 1700463.
- (6) Nayak, P. K.; Yang, L.; Brehm, W.; Adelhelm, P. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57* (1), 102–120.
- (7) Islam, M. S.; Fisher, C. A. J. Lithium and Sodium Battery Cathode Materials: Computational Insights into Voltage, Diffusion and Nanostructural Properties. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 185–204.
- (8) Zhang, Y.; Zhang, R.; Huang, Y. Air-Stable Na_xTMO₂ Cathodes for Sodium Storage. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 335.
- (9) Ma, C.; Alvarado, J.; Xu, J.; Clément, R. J.; Kodur, M.; Tong, W.; Grey, C. P.; Meng, Y. S. Exploring Oxygen Activity in the High Energy P2-Type Na_{0.78}Ni_{0.23}Mn_{0.69}O₂ Cathode Material for Na-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (13), 4835–4845.
- (10) Wang, Q.; Mariyappan, S.; Rouse, G.; Morozov, A. V; Porcheron, B.; Dedryvère, R.; Wu, J.; Yang, W.; Zhang, L.; Chakir, M.; Avdeev, M.; Deschamps, M.; Yu, Y.-S.; Cabana, J.; Doublet, M.-L.; Abakumov, A. M.; Tarascon, J.-M. Unlocking Anionic Redox Activity in O3-Type Sodium 3d Layered Oxides via Li Substitution. *Nat. Mater.* **2021**.
- (11) Saubanère, M.; McCalla, E.; Tarascon, J. M.; Doublet, M. L. The Intriguing Question of Anionic Redox in High-Energy Density Cathodes for Li-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (3), 984–991.
- (12) Longoni, G.; Pena Cabrera, R. L.; Polizzi, S.; D'Arienzo, M.; Mari, C. M.; Cui, Y.; Ruffo, R. Shape-Controlled TiO₂ Nanocrystals for Na-Ion Battery Electrodes: The Role of Different Exposed Crystal Facets on the Electrochemical Properties. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 992–1000.
- (13) David, L.; Bhandavat, R.; Singh, G. MoS₂/Graphene Composite Paper for Sodium-Ion Battery Electrodes. *ACS Nano* **2014**, *8* (2), 1759–1770.
- (14) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871.
- (15) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.
- (16) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (17) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. *77*, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78* (7), 1396–1396.
- (18) Anisimov, V. I.; Zaanen, J.; Andersen, O. K. Band Theory and Mott Insulators: Hubbard U Instead of Stoner I. *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (3), 943–954.
- (19) Finazzi, E.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A. Excess Electron States in Reduced Bulk Anatase TiO₂: Comparison of Standard GGA, GGA+U, and Hybrid DFT Calculations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (15), 154113.
- (20) Tolba, S. A.; Gameel, K. M.; Ali, B. A.; Almossalami, H. A.; Allam, N. K. The DFT+U: Approaches, Accuracy, and Applications. In *Density Functional Calculations - Recent Progresses of Theory and Application*; InTech, 2018; pp 3–30.
- (21) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (18), 8207–8215.
- (22) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Erratum: “Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb

- Potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (21), 219906.
- (23) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- (24) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15–50.
- (25) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169–11186.
- (26) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (27) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (28) Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9901–9904.
- (29) A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. B. Special Quasirandom Structure. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65* (3), 353–356.
- (30) van de Walle, A.; Asta, M.; Ceder, G. The Alloy Theoretic Automated Toolkit: A User Guide. *Calphad* **2002**, *26* (4), 539–553.
- (31) Bengtsson, L. Dipole Correction for Surface Supercell Calculations. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (19), 12301–12304.
- (32) Liu, Q.; Hu, Z.; Chen, M.; Zou, C.; Jin, H.; Wang, S.; Chou, S.-L.; Dou, S.-X. Recent Progress of Layered Transition Metal Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. *Small* **2019**, *15* (32), 1805381.
- (33) Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Phys. B+C* **1980**, *99* (1), 81–85.
- (34) Katcho, N. A.; Carrasco, J.; Saurel, D.; Gonzalo, E.; Han, M.; Aguesse, F.; Rojo, T. Origins of Bistability and Na Ion Mobility Difference in P2- and O3-Na₂/3Fe₂/3Mn₁/3O₂ Cathode Polymorphs. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (1), 1601477.
- (35) Yabuuchi, N.; Komaba, S. Recent Research Progress on Iron- and Manganese-Based Positive Electrode Materials for Rechargeable Sodium Batteries. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15* (4), 043501–043530.
- (36) Talaie, E.; Duffort, V.; Smith, H. L.; Fultz, B.; Nazar, L. F. Structure of the High Voltage Phase of Layered P2-Na₂/3-z[Mn₁/2Fe₁/2]O₂ and the Positive Effect of Ni Substitution on Its Stability. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (8), 2512–2523.
- (37) Ben Yahia, M.; Vergnet, J.; Saubanère, M.; Doublet, M.-L. Unified Picture of Anionic Redox in Li/Na-Ion Batteries. *Nat. Mater.* **2019**, *18* (5), 496–502.
- (38) Seo, D.-H.; Lee, J.; Urban, A.; Malik, R.; Kang, S.; Ceder, G. The Structural and Chemical Origin of the Oxygen Redox Activity in Layered and Cation-Disordered Li-Excess Cathode Materials. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (7), 692–697.
- (39) Luo, K.; Roberts, M. R.; Hao, R.; Guerrini, N.; Pickup, D. M.; Liu, Y. S.; Edström, K.; Guo, J.; Chadwick, A. V.; Duda, L. C.; Bruce, P. G. Charge-Compensation in 3d-Transition-Metal-Oxide Intercalation Cathodes through the Generation of Localized Electron Holes on Oxygen. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (7), 684–691.
- (40) Bella, F.; Muñoz-García, A. B.; Meligrana, G.; Lamberti, A.; Destro, M.; Pavone, M.; Gerbaldi, C. Unveiling the Controversial Mechanism of Reversible Na Storage in TiO₂ Nanotube Arrays: Amorphous versus Anatase TiO₂. *Nano Res.* **2017**, *10* (8), 2891–2903.
- (41) Bella, F.; Muñoz-García, A. B.; Colò, F.; Meligrana, G.; Lamberti, A.; Destro, M.; Pavone, M.; Gerbaldi, C. Combined Structural, Chemometric, and Electrochemical Investigation of Vertically Aligned TiO₂ Nanotubes for Na-Ion Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 8440–8450.
- (42) HORN, M.; SCHWEBDTFEGGER, C. F.; MEAGHER, E. P. Refinement of the Structure of Anatase at Several Temperatures. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **1972**, *136* (1–6), 273–281.
- (43) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and Energetics of Stoichiometric TiO₂ Anatase Surfaces. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (15), 155409.
- (44) Yang, X.; Wang, C.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Jia, X.; Chen, J.; Ji, X. Anatase TiO₂ Nanocubes for Fast and

- Durable Sodium Ion Battery Anodes. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (16), 8800–8807.
- (45) Massaro, A.; Muñoz-García, A. B.; Maddalena, P.; Bella, F.; Meligrana, G.; Gerbaldi, C.; Pavone, M. First-Principles Study of Na Insertion at TiO₂anatase Surfaces: New Hints for Na-Ion Battery Design. *Nanoscale Adv.* **2020**, *2* (7), 2745–2751.
- (46) Novoselov, K. S.; Fal'Ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490* (7419), 192–200.
- (47) Hwang, H.; Kim, H.; Cho, J. MoS₂ Nanoplates Consisting of Disordered Graphene-like Layers for High Rate Lithium Battery Anode Materials. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4826–4830.
- (48) Lu, Y.; Lu, Y.; Niu, Z.; Chen, J. Graphene-Based Nanomaterials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (17), 1–21.
- (49) Sun, D.; Huang, D.; Wang, H.; Xu, G. L.; Zhang, X.; Zhang, R.; Tang, Y.; Abd El-Hady, D.; Alshitari, W.; Saad AL-Bogami, A.; Amine, K.; Shao, M. 1T MoS₂ Nanosheets with Extraordinary Sodium Storage Properties via Thermal-Driven Ion Intercalation Assisted Exfoliation of Bulky MoS₂. *Nano Energy* **2019**, *61* (March), 361–369.
- (50) Geng, X.; Jiao, Y.; Han, Y.; Mukhopadhyay, A.; Yang, L.; Zhu, H. Freestanding Metallic 1T MoS₂ with Dual Ion Diffusion Paths as High Rate Anode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (40).
- (51) Fang, Y.; Pan, J.; He, J.; Luo, R.; Wang, D.; Che, X.; Bu, K.; Zhao, W.; Liu, P.; Mu, G.; Zhang, H.; Lin, T.; Huang, F. Structure Re-Determination and Superconductivity Observation of Bulk 1T MoS₂. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57* (5), 1232–1235.
- (52) Wypych, F.; Schöllhorn, R. 1T-MoS₂, a New Metallic Modification of Molybdenum Disulfide. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, No. 19, 1386–1388.
- (53) Kam, K. K.; Parkinson, B. A. Detailed Photocurrent Spectroscopy of the Semiconducting Group VI Transition Metal Dichalcogenides. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (4), 463–467.
- (54) Schonfeld, B.; Huang, J. J.; Moss, S. C. Anisotropic Mean-Square Displacements (MSD) in Single-Crystals of 2H- and 3R-MoS₂. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, *39* (4), 404–407.
- (55) Massaro, A.; Pecoraro, A.; Muñoz-García, A. B.; Pavone, M. First-Principles Study of Na Intercalation and Diffusion Mechanisms at 2D MoS₂ /Graphene Interfaces. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (4), 2276–2286.

5 Abbreviazioni ed acronimi

LIB	Li Ion Battery
NIB	Na Ion Battery
DFT	Density Functional Theory
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
GGA	Generalized Gradient Approximation
SIE	Self Interaction Error
VASP	Vienna Ab-initio Simulation Package
PAW	Projector-Augmented Wave
PBC	Periodic Boundary Conditions
MEP	Minimum Energy Path
CI-NEB	Climbing Image-Nudge Elastic Band
SQS	Special Quasi-random structure
ATAT	Alloy-Theoretic Automated Toolkit
PDOS	Projected Density of states