



Ricerca di Sistema elettrico

# Energie di formazione e struttura elettronica di $\text{NaNiMnO}_2$ ed effetto dei droganti cationici multivalenti

A. Mosca Conte, O. Pulci, M. Celino, P.P. Prosini, F. Buonocore

Energie di formazione e struttura elettronica di  $\text{NaNiMnO}_2$  ed effetto dei droganti cationici multivalenti

A. Mosca Conte<sup>1</sup>, O. Pulci<sup>2</sup>, M. Celino<sup>3</sup>, P.P. Prosinì<sup>3</sup>, F. Buonocore<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ISC-CNR, <sup>2</sup> University of Rome Tor Vergata, <sup>3</sup>ENEA

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: 1.2 *“Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico e power to gas, e relative interfacce con le reti”*

Work package: *“WP1 - Accumulo elettrochimico”*

Linea di attività: *LA56 - Calcoli teorici su materiali elettrodici e loro interfaccia con l'elettrolita 2*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Calcoli teorici su materiali elettrodici e loro interfaccia con l'elettrolita”*

Responsabile scientifico ENEA: Francesco Buonocore ENEA

Responsabile scientifico Tor Vergata: Prof.ssa Olivia Pulci

## Indice

|  |    |
|--|----|
| Sommario .....   | 4  |
| 1 Introduzione .....                                     | 5  |
| 2 Descrizione delle attività svolte e risultati.....     | 5  |
| 2.1 Approccio teorico computazionale .....               | 5  |
| 2.2 Risultati: NaMnO <sub>2</sub> .....                  | 6  |
| 2.3 Risultati: Drogaggio con Ni, Ti.....                 | 8  |
| 2.4 Risultati: Energie di formazione e di drogaggio..... | 12 |
| 3 Conclusioni .....                                      | 14 |
| 4 Riferimenti bibliografici .....                        | 14 |
| 2 Abbreviazioni ed acronimi .....                        | 15 |

## Sommario

Durante il secondo anno di attività, la nostra ricerca si è concentrata nello studio, con simulazioni ab-initio computazionali, delle proprietà geometriche ed elettroniche di catodi al Sodio quali  $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ . In particolare, i conti basati sulla Teoria del Funzionale Densità si sono concentrati sulla determinazione ab-initio in teoria della risposta lineare del parametro di Hubbard U, che tiene conto degli effetti di correlazione, molto importanti negli ossidi di metalli di transizione. La struttura geometrica ed elettronica è stata investigata per differenti fasi magnetiche e concentrazioni dello ione sodio. La stabilità è stata determinata attraverso il calcolo dell'energia di formazione. Inoltre, sono state stimate le tensioni di intercalazione (potenziali redox). La modifica della struttura elettronica del cristallo base attraverso il drogaggio con metalli di transizione quali il Titanio ( $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ ) è stata valutata. Si è trovato che piccole quantità di eteroatomo drogante aumentano la stabilità della struttura originaria a parità di contenuto di sodio ed introducono nuove bande di conduzione che possono agevolare il trasferimento elettronico all'interno del materiale, abbassando la resistenza elettrica. Il potenziale redox corrispondente rimane sostanzialmente invariato.

## 1 Introduzione

Negli ultimi anni, la ricerca per sostituire le diffuse batterie al litio (LIB) con batterie agli ioni di sodio (NIB) ha ricevuto sempre più attenzione, soprattutto perché la limitata disponibilità di Li rende difficile soddisfare la prevista crescita della domanda di mercato. Al contrario, il sodio (Na) è ampiamente distribuito in tutto il mondo e poco costoso, rendendo i NIB un'alternativa promettente per i LIB. Le batterie agli ioni di sodio sono batterie ricaricabili analoghe alle batterie agli ioni di litio, più conosciute e oggi utilizzate in tutto il mondo. In entrambi i dispositivi, il catodo è un materiale allo stato solido contenente gli ioni alcalini, l'anodo è un materiale allo stato solido non necessariamente contenente gli ioni alcalini e l'elettrolita è una soluzione contenente gli ioni alcalini. Analogamente a tutti i catodi agli ioni di litio, i catodi agli ioni di sodio immagazzinano il sodio tramite un meccanismo di reazione di intercalazione. A causa del loro elevato potenziale operativo e delle loro elevate capacità, i catodi a base di ossidi di metalli di transizione del sodio hanno ricevuto un interesse crescente.

Gli svantaggi, al momento, riguardano la densità di energia e le prestazioni di ciclaggio dello ione Na: nei NIB la densità di energia è ancora inferiore rispetto ai LIB, e inoltre la struttura geometrica può subire una distorsione Jahn Teller durante il ciclo di scarica / ricarica. Molti studi sono dedicati ad aumentare la densità energetica dei NIB, indagando non solo su come migliorare i catodi ma anche gli anodi. Ad esempio, l'uso di anodi in alluminio (impossibile con LIB perché Li reagisce con Al, ma possibile con Na) sta dando risultati promettenti. Per quanto riguarda la stabilità di fase, è stato dimostrato che il drogaggio stabilizza la struttura geometrica e quindi la capacità di ciclaggio [1].

In questa seconda annualità, ci siamo concentrati sui catodi dei metalli di transizione (TM), della forma  $\text{NaYMnO}_2$ , con Y un TM. È stato preso in considerazione il Nickel in un rapporto 1/3 a 2/3 con il Mn, dato che questo catodo ha dimostrato di essere abbastanza stabile anche dopo diversi cicli di carica/scarica [2]. Inoltre, anche il Titanio è stato inserito come drogante sostitutivo del Mn, nel catodo  $\text{Na}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ , e le sue proprietà elettroniche sono state studiate per varie concentrazioni di sodio.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 *Approccio teorico computazionale*

Le simulazioni sono state condotte entro la Teoria del Funzionale Densità (DFT), per la quale Walter Kohn è stato insignito del premio Nobel per la Chimica nel 1998 [3,4]. Per tutti i sistemi citati, abbiamo determinato: 1) la geometria dello stato fondamentale, 2) il magnetismo della struttura (se ferromagnetica o antiferromagnetica), 3) l'energia di formazione 4) la struttura elettronica delle bande e densità degli stati 5) il potenziale redox.

Il fatto che questi catodi contengano metalli di transizione e ossidi, rende questi sistemi particolarmente difficili da descrivere bene all'interno degli standard DFT-LDA o GGA. Si tratta infatti di materiali fortemente correlati e una migliore approssimazione per il potenziale di scambio e correlazione è necessario per calcolare bene non solo la geometria e la struttura elettronica ma anche caratteristiche importanti come il potenziale redox [5]. Diversi tentativi per superare i fallimenti dei potenziali XC locali o semilocali sono già apparsi in letteratura. Di solito si basano sull'approccio DFT + U con U il parametro di Hubbard, che tiene conto della correlazione statica tra elettroni. LDA + U è progettato per catturare gli effetti della correlazione elettronica. Il parametro U è spesso determinato da un confronto tra la struttura a bande elettronica LDA+U e il risultato di

approcci teorici più raffinati (GW, ibridi XC) o direttamente con gli esperimenti. Un altro metodo possibile è l'uso della LDA+U con U calcolato ab-initio in teoria della risposta lineare [6]. Mentre il primo approccio manca di trasferibilità, e inoltre un parametro U scelto per riprodurre le bande elettroniche non garantisce automaticamente la buona descrizione dell'energia totale, il secondo approccio dà risultati soddisfacenti [5] (M. Shishkin H. Sato, Chem. Rec. 19, 779 (2019)).

Poiché l'uso di tecniche quali il GW o gli pseudo potenziali ibridi rendono il calcolo estremamente difficile, a causa della non località del potenziale di scambio e correlazione, mentre la determinazione ab-initio del parametro U è piuttosto accessibile, abbiamo deciso di percorrere questa seconda strada.

LDA + U è progettato per catturare gli effetti della correlazione elettronica. La U è stata dimostrata corrispondere al limite statico del GW. Un metodo per calcolare la U in modo coerente e affidabile si basa sulla teoria della risposta lineare [7].

Abbiamo quindi calcolato la funzione risposta densità  $\chi$  per il sistema interagente, dove  $\chi$  è definita da:

$$\chi = \frac{\partial n}{\partial \alpha} \quad (1)$$

con  $\alpha$  piccola perturbazione e n il numero di occupazione degli orbitali  $d$  o  $f$ . Conoscendo anche la  $\chi^{KS}$  per il sistema di Kohn-Sham, e dalla relazione [7]

$$U = \frac{1}{\chi^{KS}} - \frac{1}{\chi} \quad (2)$$

abbiamo determinato la U per gli atomi di metalli di transizione nei differenti ambienti.

Nei nostri conti inoltre abbiamo tenuto conto del magnetismo del materiale per individuare le configurazioni elettroniche a più bassa energia, e quindi più stabili.

I potenziali redox (o di intercalazione) sono calcolati di seguito [8]. La tensione media tra due limiti di intercalazione ( $x_2$  e  $x_1$ ) del materiale può essere calcolata come:

$$V(x_1, x_2) = \frac{E(Na_{x_2}MO_2) - E(Na_{x_1}MO_2) - (x_2 - x_1)E(Na)}{(x_2 - x_1)F} \quad (3)$$

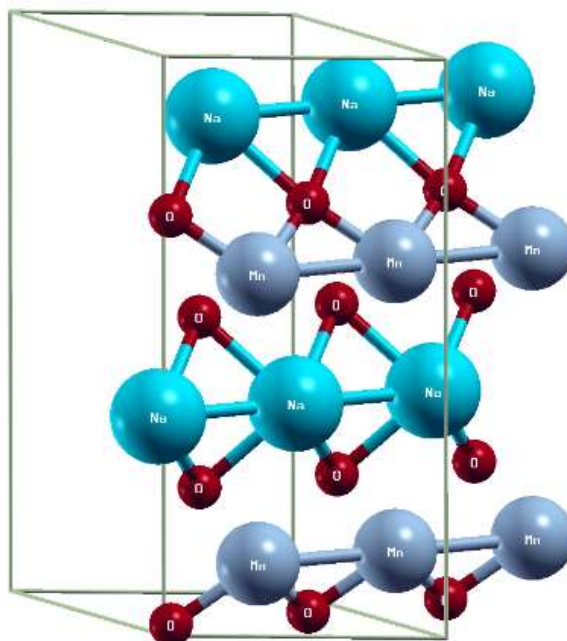
dove  $E(Na_xMO_2)$  è l'energia totale per unità di formula del materiale ospite con intercalazione  $x$ ,  $E(Na)$  è l'energia totale per unità di formula di Na nella struttura cubica centrata sul corpo e  $F$  è la costante di Faraday, in modo da esprimere il potenziale in volt. Abbiamo impostato il limite inferiore di intercalazione a  $x = 0$ . Infatti, come in [8] abbiamo assunto che la tensione media calcolata tra  $x_2=1$  e  $x_1= 0$  non dovesse essere troppo diversa dai valori misurati sperimentalmente. Tuttavia, quando si valuta l'energia totale di  $MO_2$ , con M metallo di transizione, gli ioni Na vengono rimossi dalla struttura  $NaMO_2$  e quindi la struttura viene rilassata. In generale, la rimozione di Na potrebbe portare alla migrazione di ioni M verso siti precedentemente occupati da Na. Pertanto, il confronto con i risultati sperimentali deve essere eseguito con cura.

I calcoli sono stati eseguiti sul cluster di calcolo CRESCO6 della infrastruttura ENEAGRID di ENEA con il codice Quantum Espresso [9].

## 2.2 Risultati: $NaMnO_2$

Per quanto riguarda i gruppi catodici delle batterie al sodio, è stato preso come modello preliminare

la fase P2 della struttura  $\text{MnNaO}_2$  (o P2-Na), determinata tramite diffrazione a raggi X da Paulsen e coautori [10]. La struttura è costituita da otto layers esagonali sovrapposti, come è possibile osservare in Fig. 1 e come descritto in Ref.[10]. I parametri geometrici sono in Tabella 2. In linea di principio la cella unitaria contiene solo otto atomi. In realtà, per permettere al sistema di rompere la simmetria, abbiamo usato una cella di 24 atomi.



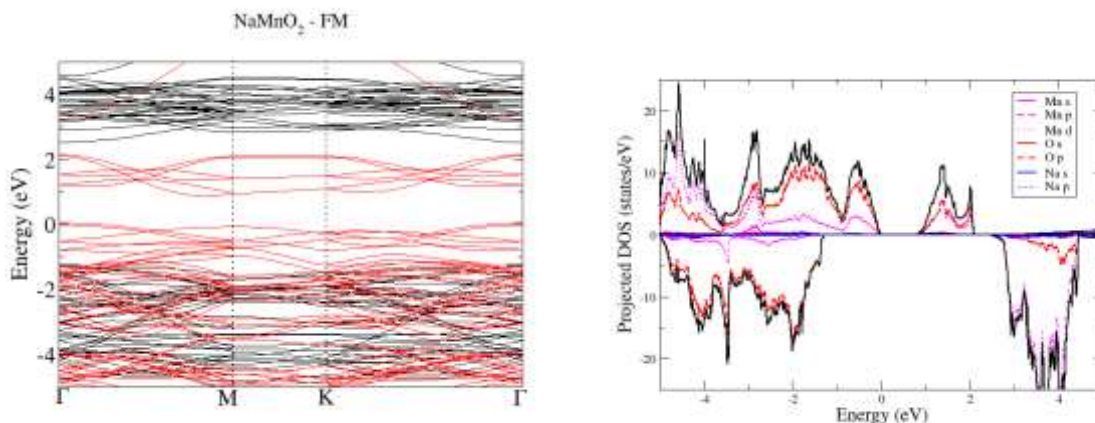
**Figura 1. Rappresentazione stick and ball della supercella  $\text{NaMnO}_2$**

**Tabella 1. Valori delle U per il Mn, Ni e Ti in nei casi qui studiati.**

|  |   |
|--|---|
| $\text{Na MnO}_2$  | $U(\text{Mn})=3.72 \text{ eV}$  |
| $\text{Na Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$                            | $U(\text{Mn})= 4.27 \text{ eV}$<br>$U(\text{Ni})= 6.95 \text{ eV}$                                    |
| $\text{NaNi}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$              | $U(\text{Mn})= 3.83 \text{ eV}$<br>$U(\text{Ni})= 6.11 \text{ eV}$<br>$U(\text{Ti})= 3.22 \text{ eV}$ |
| $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ | $U(\text{Mn})= 4.60 \text{ eV}$<br>$U(\text{Ni})= 7.39 \text{ eV}$<br>$U(\text{Ti})= 3.17 \text{ eV}$ |

Il valore di U per il Mn, ottenuto ab-initio, è 3.72, riportato in Tabella 1 con gli altri valori analoghi. È stata considerata sia la configurazione ferromagnetica (FM) che anti-ferromagnetica (AF) ottenuta mettendo in direzione opposta i momenti magnetici di spin degli atomi di manganese non complanari. La differenza di energia totale tra la fase ferromagnetica e antiferromagnetica è molto piccola, meno di 1 meV/atomo. La FM è comunque la più stabile, ed è quella che considereremo da ora in avanti. La distanza tra i layers metallici (Mn) è di 5.45 Å. La struttura a bande e la densità degli stati proiettata (PDOS) sono mostrate in Fig. 2, in cui si vede che il sistema presenta un gap di circa 1.2 eV. Il potenziale redox stimato è di 3.46 V. In tabella 1 riportiamo i valori della U usati.





**Figura 2. Struttura a bande elettronica e densità degli Stati (DOS) proiettata per il catodo NaMnO<sub>2</sub>. La fase ferromagnetica è qui mostrata, in quanto più stabile. Le bande in rosso sono per spin up, quelle nere per spin down. Lo zero dell'energia è posto al top della banda di valenza.**

**Tabella 2. Distanze interatomiche medie nella cella CONVENZIONALE della configurazione P2 di NaMnO<sub>2</sub> in fase ferromagnetica (FM).**

| Atoms                  | FM   |
|------------------------|------|
| d <sub>Na-Na</sub> (Å) | 3.26 |
| d <sub>Na-O</sub> (Å)  | 2.41 |
| d <sub>O-Mn</sub> (Å)  | 1.97 |
| d <sub>Mn-Mn</sub> (Å) | 2.93 |

### 2.3 Risultati: Drogaggio con Ni, Ti

Il cristallo del materiale catodico NaNiMnO<sub>2</sub> è costruito a partire dalla supercella del cristallo base sostituendo due atomi Mn con due atomi Ni, così da ottenere la geometria mostrata in Figura 3. Il sistema risulta essere ferromagnetico nel suo stato fondamentale. I valori di U per il Mn e Ni ottenuti ab-initio, sono 4.27 e 6.95 eV, rispettivamente (tabella 1). La distanza tra i layers metallici (contenenti Mn e Ni) è di 5.4 Å. La struttura a bande e la PDOS sono mostrate in Fig. 4, da cui si evince che il sistema è metallico. I parametri geometrici sono in Tabella 3. Le bande associate al Ni sono poco disperse in energia e situate circa 2 eV sopra il livello di Fermi. Il potenziale redox stimato è di 3.29 V.



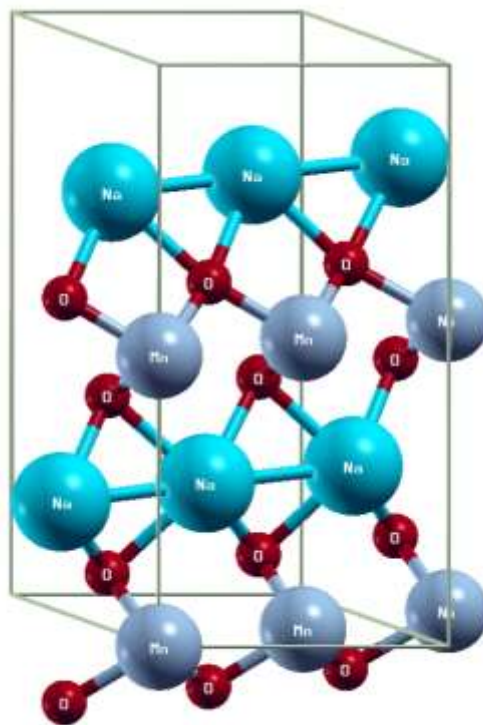


Figura 3. Rappresentazione stick and ball della supercella  $\text{NaNiMnO}_2$ .

Tabella 3. Distanze interatomiche medie nella cella  $\text{NaNiMnO}_2$  in fase ferromagnetica (FM).

| Atoms                  | FM   |
|------------------------|------|
| $d_{\text{Na-Na}}$ (Å) | 3.00 |
| $d_{\text{Na-O}}$ (Å)  | 2.42 |
| $d_{\text{O-Mn}}$ (Å)  | 2.04 |
| $d_{\text{O-Ni}}$ (Å)  | 2.14 |

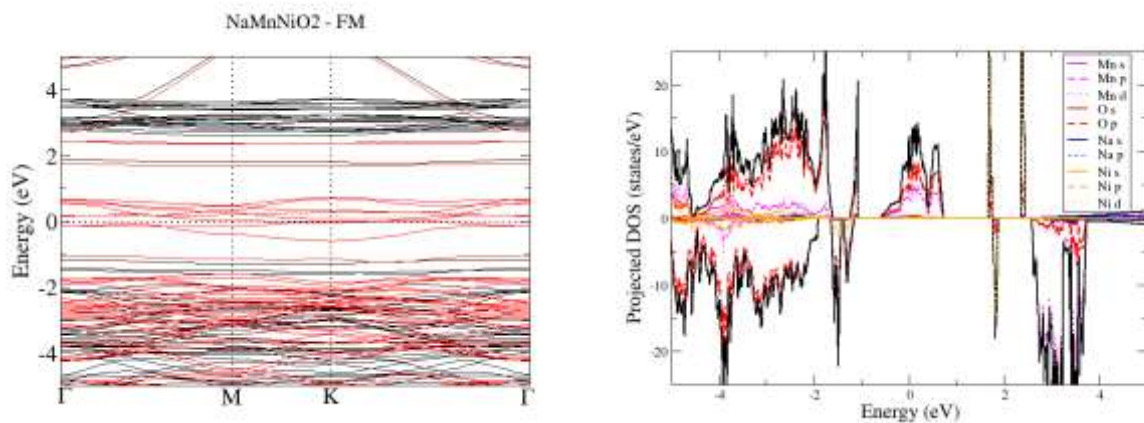


Figura 4. Struttura a bande elettronica e densità degli Stati (DOS) proiettata per il catodo  $\text{NaNiMnO}_2$ . La fase ferromagnetica è qui mostrata, in quanto più stabile. Le bande in rosso sono per spin up, quelle nere per spin down. Lo zero dell'energia è posto al livello di Fermi.

L'effetto sul cristallo  $\text{NaNiMnO}_2$  di piccole quantità di eteroatomo drogante è stato investigato sostituendo un atomo Mn con un atomo Ti nella supercella. La geometria ottenuta per il caso  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$  è mostrata in Fig. 5 ed i parametri geometrici in Tabella 4. La distanza tra i layers metallici (Mn, Ni e Mn, Ni, Ti) è di circa 5.4 Å nella fase ferromagnetica che è stata trovata stabile. I valori di U per il Mn, Ni e Ti ottenuti ab-initio, sono 3.96, 6.11 e 3.22 eV, rispettivamente (tabella 1). La struttura a bande e la PDOS sono mostrate in Fig. 6, in cui si vede che il sistema presenta un gap di circa 0.4 eV. Le bande associate al Ti sono dispersive e situate poco più di 2 eV sopra il livello di Fermi. Pertanto, piccole quantità di eteroatomo drogante introducono nuove bande di conduzione che possono agevolare il trasferimento elettronico all'interno del materiale, abbassando la resistenza elettrica. Il potenziale redox corrispondente è stimato 3.35 V, quindi rimane sostanzialmente invariato rispetto alla struttura non drogata.

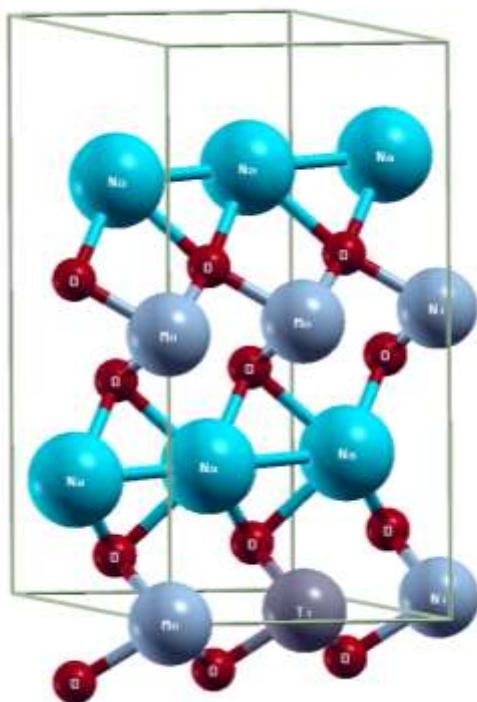
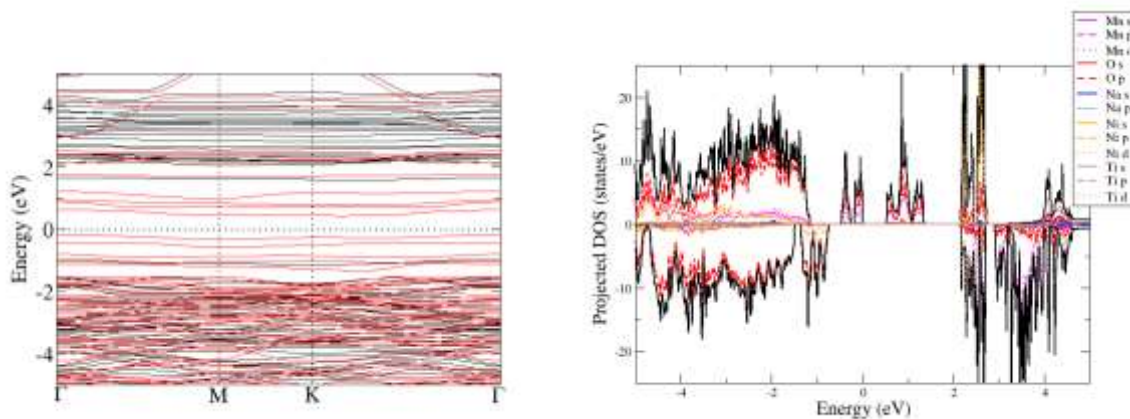


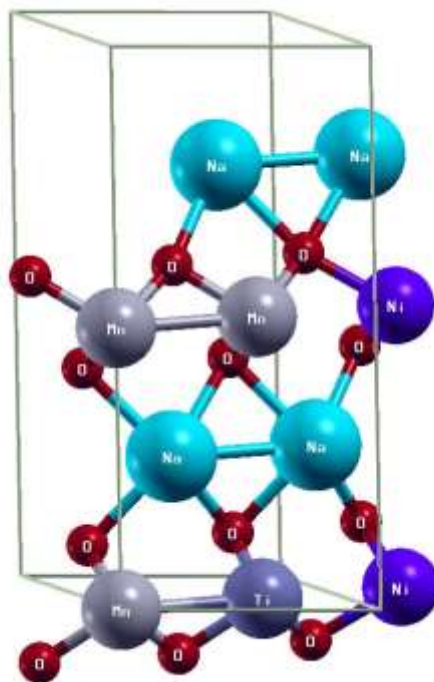
Figura 5. Rappresentazione stick and ball della supercella  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ .

Tabella 4. Distanze interatomiche MEDIE nella cella  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$  in fase ferromagnetica (FM)

| Atoms                  | FM   |
|------------------------|------|
| $d_{\text{Na-Na}}$ (Å) | 3.03 |
| $d_{\text{Na-O}}$ (Å)  | 2.41 |
| $d_{\text{O-Mn}}$ (Å)  | 2.22 |
| $d_{\text{O-Ni}}$ (Å)  | 2.12 |
| $d_{\text{O-Ti}}$ (Å)  | 1.98 |



**Figura 6. Struttura a bande elettronica e densità degli Stati (DOS) proiettata per il catodo  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ . La fase ferromagnetica è qui mostrata, in quanto più stabile. Le bande in rosso sono per spin up, quelle nere per spin down. Lo zero dell'energia è posto al top della banda di valenza.**



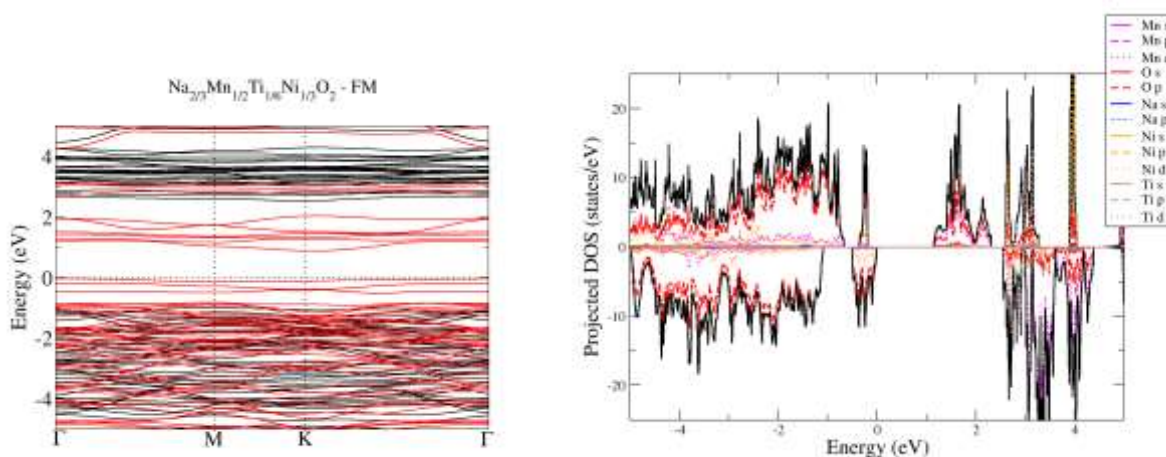
**Figura 7. Rappresentazione stick and ball della supercella  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ .**

Abbiamo studiato anche il sistema  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ , che si differenzia dal precedente per la presenza di 4 atomi di sodio per supercella invece di 6 atomi. L'interesse anche per questo caso sarà chiaro nel prossimo paragrafo. La geometria ottenuta per il caso  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$  è mostrata in Fig. 7 e parametri geometrici sono in Tabella 5. La distanza tra i layers metallici (Mn, Ni e Mn, Ni, Ti) è di circa 5.5 Å nella fase ferromagnetica che è stata trovata stabile. I valori di U per il Mn, Ni e Ti ottenuti ab-initio, sono 4.60, 7.39 e 3.17 eV (tabella 1), rispettivamente. La struttura a bande e la PDOS sono mostrate in Fig. 8, in cui si vede che il sistema presenta un gap di circa 0.9 eV. Ancora una volta le bande associate al Ti sono dispersive e situate 2.5 eV sopra il livello di Fermi con analogo abbassamento della resistenza elettrica. Il potenziale redox corrispondente è di 3.65 V, quindi

aumentato di circa 0.3 eV rispetto alla struttura non drogata. I valori delle tensioni di intercalazione (potenziali redox) sono riassunti in Tabella 6. Nel prossimo paragrafo si studierà la stabilità dei diversi sistemi al variare della composizione.

**Tabella 5. Distanze interatomiche MEDIE nella cella  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$  in fase ferromagnetica (FM).**

| Atoms                  | FM   |
|------------------------|------|
| $d_{\text{Na-Na}}$ (Å) | 2.97 |
| $d_{\text{Na-O}}$ (Å)  | 2.40 |
| $d_{\text{O-Mn}}$ (Å)  | 1.94 |
| $d_{\text{O-Ni}}$ (Å)  | 2.07 |
| $d_{\text{O-Ti}}$ (Å)  | 1.98 |



**Figura 8. Struttura a bande elettronica e densità degli Stati (DOS) proiettata per il catodo  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ti}_{1/6}\text{O}_2$ . La fase ferromagnetica è qui mostrata, in quanto più stabile. Le bande in rosso sono per spin up, quelle nere per spin down. Lo zero dell'energia è posto al top della banda di valenza.**

**Tabella 6. Valori delle tensioni di intercalazione (potenziali redox) nei casi qui studiati calcolati secondo l'eq. 3.**

| Sistema  | V(0,1) (V) |
|--|------------|
| Na MnO <sub>2</sub>  | 3.46       |
| Na Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>2/3</sub> O <sub>2</sub>                                  | 3.29       |
| NaNi <sub>1/3</sub> Ti <sub>1/6</sub> Mn <sub>1/2</sub> O <sub>2</sub>                 | 3.35       |
| Na <sub>2/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> Ti <sub>1/6</sub> Mn <sub>1/2</sub> O <sub>2</sub> | 3.65       |

## 2.4 Risultati: Energie di formazione e di drogaggio

L'energia di formazione è stata calcolata dalla differenza dell'energia totale della cella e quella dei suoi costituenti, presi nella forma stabile a temperatura ambiente.

L'energia di formazione per atomo è stata calcolata come:

$$E_{form} = \frac{[E_{Total\ system} - n_{Mn} \cdot E_{Mn-bulk} - n_{Na} \cdot E_{Na-bulk} - n_{Ni} \cdot E_{Ni-bulk} - n_{Ti} \cdot E_{Ti-bulk} - n_O \cdot 0.5 \cdot E_{O_2}]}{n_{TOT}} \quad (4)$$

dove E è l'energia totale del sistema corrispondente indicato in pedice, e  $n_X$  e  $n_{TOT}$  sono il numero di atomi della specie X ed il numero di atomi totali contenuti nella supercella, rispettivamente. Le energie di formazione per atomo al variare della concentrazione di atomi di sodio sono riportate nella tabella 7. Dato che valore più basso dell'energia di formazione corrisponde ad un sistema più stabile, osserviamo che all'aumentare della concentrazione di Na il sistema diventa più stabile. Questa tendenza è alla base del meccanismo di funzionamento della batteria. La sostituzione di due atomi di Mn con due atomi di Ni per supercella del cristallo base rende il catodo meno stabile in quanto le energie di formazione sono più basse. Tuttavia la ulteriore sostituzione di un atomo di Mn con un atomo di Ti permette la formazione di una fase cristallina più stabile. Pertanto il cristallo  $NaNi_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O_2$  costituisce un materiale catodico che può ciclare reversibilmente il sodio ione più volte rispetto agli altri cristalli.

**Tabella 7. Energie di formazione, calcolate secondo l'eq. 4, del cristallo  $NaMnO_2$  e dei cristalli suoi derivati al variare della concentrazione di sodio.**

| Catodo   | $E_{form}/\text{atomo}$ (eV) |
|--|------------------------------|
| <b><math>NaNaO_2</math> 0% Na</b>                                | -1.13                        |
| <b><math>NaMnO_2</math> 66.7% Na</b>                             | -1.65                        |
| <b><math>NaMnO_2</math> 100% Na</b>                              | -1.72                        |
| <b><math>NaNiMnO_2</math> 0% Na</b>                              | -0.92                        |
| <b><math>NaNiMnO_2</math> 66.7% Na</b>                           | -1.38                        |
| <b><math>NaNiMnO_2</math> 100% Na</b>                            | -1.52                        |
| <b><math>Na_0Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O_2</math> 0% Na</b>        | -1.23                        |
| <b><math>Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O_2</math> 66.7% Na</b> | -1.67                        |
| <b><math>NaNi_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O_2</math> 100% Na</b>        | -1.76                        |

L'energia di drogaggio con Ti del cristallo  $NaNiMnO_2$  è stata calcolata come:

$$E_{doping} = E_{doped\ system} - E_{undoped\ system} + E_{Mn-atom} - E_{Ti-atom} \quad (5)$$

L'energia di drogaggio al variare della concentrazione di atomi di sodio è riportata nella tabella 8. Essa è utile per stimare che la condizione in cui è più semplice drogare il cristallo con Ti è quella con una stechiometria 2/3, che quindi è stata studiata insieme alle altre strutture nel paragrafo precedente.

**Tabella 8. Energie di drogaggio con Ti del cristallo  $NaNiMnO_2$  al variare della concentrazione di sodio calcolate secondo l'eq. 5.**

| Cristallo  | $E_{doping}$ (eV) |
|--|-------------------|
| <b><math>Na_0Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O_2</math> 0% Na</b>        | -3.73             |
| <b><math>Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O_2</math> 66.7% Na</b> | -4.74             |
| <b><math>NaNi_{1/3}Mn_{1/2}Ti_{1/6}O_2</math> 100% Na</b>        | -4.09             |

### 3 Conclusioni

Le attività del secondo anno si sono concentrate nello studio basato su calcoli da principi primi delle proprietà elettroniche del cristallo base  $\text{NaMnO}_2$  e sull'effetto del suo drogaggio con metalli di transizione. Le simulazioni si sono basate sulla Teoria del Funzionale Densità, nella approssimazione LDA+U, con U parametro di Hubbard. La DFT è uno degli strumenti più adeguati allo studio delle proprietà geometriche, elettroniche dei materiali e per il calcolo della loro energia di formazione. In questa annualità sono state investigate la struttura a bande elettronica e la geometria di catodi basati su  $\text{NaYMnO}_2$ , con Y metallo drogante Nickel e Titanio, introdotto per stabilizzare il sistema ed aumentarne la ciclabilità. Inoltre sono state valutate le energie di formazione, e sono stati determinati i potenziali redox di funzionamento di tali catodi.

Questo know-how che abbiamo acquisito sarà utilizzato nel prossimo futuro per valutare, con un approccio automatico di tipo BIG DATA e machine learning, come piccole quantità di eteroatomi droganti possano influenzare la struttura geometrica, elettronica del cristallo base, e il potenziale redox di funzionamento di batterie con catodo al sodio. Grazie all'enorme progresso nella potenza di calcolo, infatti, è oggi possibile creare, simulare e studiare "in silico" con alta precisione nuovi materiali per batterie.

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] K. Zhang et al. Nat.Comm. 10, 5203 (2019)
- [2] Prosini PP, Carewska M, Cento C, et al. Materials (Basel), 12(7), 1074 (2019)
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. B, volume 136 (1964), p. 864
- [4] W.Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, volume 140 (1965), pp.A1133–A1138
- [5] M. Shishkin and H. Sato, Chem Rec 19, 779 (2019); M. Shishkin et al Chem. Mater. 30, 4, 1257-1264 (2018)
- [6] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder, Phys. Rev. B 70, 235121 (2004)
- [7] M. Cococcioni, S.De Gironcoli, Phys. Rev. B 71, 035105 (2005)
- [8] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, and J. Joannopoulos, Phys. Rev. B56, 1354 (1997)



[9] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. J. Phys. Condens. Matter., volume 21 (2009), p. 395502

[10] J. M. Paulsen, R.A. Donaberger, J.R. Dahn, Layered T2-, O6-, O2-, and P2-Type A<sub>2</sub>/3[M'<sup>2</sup>+1/3M<sup>4</sup>+2/3]O<sub>2</sub> Bronzes, A = Li, Na; M' = Ni, Mg; M = Mn, Ti, Chem. Chem. Mater., volume 12 (2000), p. 2257

## 2 Abbreviazioni ed acronimi

AF= Antiferromagnetico

DFT= Teoria del funzionale Densità

DOS= Densità degli Stati

FM= Ferromagnetico

LDA= Local Density Approximation

LDA+U= LDA con interazione di Hubbard

LIB= Batterie al Litio

NIB= Batterie agli Ioni di Sodio

PBE= Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation

PDOS= Densità degli Stati Proiettata

TM= Metallo di Transizione

### CV Dr. Adriano Mosca Conte

born in Rome (Italy) on the 13th of January 1975.

Languages: Italian (mother tongue), English (fluent), French (fluent).

Actual Position: Post-doc at the ISC-CNR, Rome (Sapienza).

#### Education:

22-07-2002: Graduation in Physics at the University of L'Aquila Theoretical Diploma Thesis "DFT study of Mn-doped Si-Ge alloys".

Final mark: Summa cum laude

28-02-2007: PhD in Physics at the International School for Advanced Studies (ISAS/SISSA) of Trieste

Theoretical Thesis: "Quantum mechanical modeling of nano magnetism: new tools based on Density-Functional theory with case applications to solids, surfaces, wires, and molecules"

(Supervisors: Dr. Stefano Fabris and Prof. Stefano Baroni)

#### Positions:

01-03-2007 - 18-02-2008 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata

01-03-2008 - 18-02-2009 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata

01-03-2009 - 18-02-2010 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata

01-03-2010 - 18-02-2011 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata



01-03-2011 - 30-04-2011 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata  
01-05-2011 - 31-10-2011 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata  
01-11-2012 - 31-10-2013 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata  
01-11-2013 - 31-10-2014 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata  
01-11-2014 - 31-10-2015 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata  
02-11-2015 - 31-08-2016 Postdoctoral researcher, ISMN-CNR, Rome  
01-09-2016 - 31-08-2019 High-school teacher in mathematics, Carducci Institute, Rome  
01-09-2019 - today Postdoctoral researcher, ISC-CNR, Rome, Italy.

**Publications:** 30 publications on international peer-reviewed journals

**Invited talks:** 5 Invited talks at international conferences

**Main research interest:**

condensed matter theory, computational ab-initio simulations of electronic and optical properties of molecules and solids (Methods: DFT, Many Body Perturbation Theory, Green's function, GW, BSE, TDDFT).

## CV Prof. Olivia Pulci

ORCID: 0000-0002-9725-487X

**CURRENT PROFESSIONAL POSITION:** Associate Professor in Condensed Matter at the Faculty of Science of The University of Rome Tor Vergata

**RESEARCH EXPERIENCE:** Olivia Pulci is a computational theoretical physicist. She received a Laurea Cum Laude at the University La Sapienza (Rome) in 1992, and the PhD degree at the University of Rome Tor Vergata in 1996. She is presently associate professor in Condensed Matter at Department of Physics at Faculty of Science at the University of Rome Tor Vergata. In the years 1997-2000 she worked at the Friedrich Schiller Universitaet (Jena, Germany), at the Ecole Polytechnique (Palaiseau, France) and the the Fritz Haber Institute of the Max Plank Gesellschaft (Berlin).

Since 2003 OP teaches "Theory of Solid State Physics" for the Laurea Specialistica in Material Science. Since 2012 she teaches "Quantum Theory of Solids" for the Laurea Specialistica in Physics.

**EXPERTISE:**

-*Surfaces:* Ground state properties: equilibrium geometry, determination of relaxation and reconstruction, study of the relative stability of surfaces under different growth conditions.

Electronic band structure and optical properties of surfaces. Effect of steps.

-*Graphene and other novel 2-D systems:* study of graphene, silicene, germanene, group III-Nitrides. Topological insulators, Dirac and Weyl materials

-*Nanocrystals, nanodots:* Absorption and emission spectra of silicon nanocrystals, free standing and embedded.

-*Towards systems of biological interest:* study of water, and formamide in water; optical spectra within QM/MM+MBPT of indole in water solution; study of the photoisomerization of rhodopsin

-*Cultural heritage:* understanding the yellowing of ancient paper through the study of possible oxidation processes in cellulose.

**KEYWORDS:** Ab-initio, computational physics, Density Functional Theory (DFT), Time-Dependent DFT, Many-Body Perturbation Theory, ground state properties, electronic band structure calculations, optical absorption spectra, Reflectance Anisotropy, Surface Differential Reflectivity, GW approximation, excitonic effects.

**PUBLICATIONS:** she is coauthor of more than 140 publications.

**INVITED TALKS:** she was invited to give a seminar to more than 50 international conferences.

**SCIENTIFIC COORDINATION:** local PI for the EU HORIZON2020 project DiSeTCom (2018-2022 MSCA RISE GA823728); coordinator for the EU HORIZON2020 project CoExAN (2015-2019 MSCA RISE GA644076)