



Ricerca di Sistema elettrico

# Studio computazionale dei processi di inserzione di $\text{Na}^+$ in elettrodi nanostrutturati per batterie a ioni sodio

Arianna Massaro, Francesco fasulo, ana B. Muñoz-García, Laura Silvestri, Michele Pavone



## **Studio computazionale dei processi di inserzione di Na<sup>+</sup> in elettrodi nanostrutturati per batterie a ioni sodio**

A. Massaro (Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Scienze Chimiche),  
F. Fasulo (Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Scienze Chimiche),  
A. B. Muñoz García (Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Fisica “E. Pancini”),  
L. Silvestri (ENEA),  
M. Pavone (Università di Napoli “Federico II” Dipartimento di Scienze Chimiche)

Dicembre 2021

### **Report Ricerca di Sistema Elettrico**

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: LA70 – *Simulazione dei processi di trasporto del sodio ione all’interfaccia tra un catodo della famiglia P2 NaLi<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O<sub>δ</sub> ed elettroliti innovativi*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone ENEA

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di collaborazione “*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.....	7
2.1 ATTIVITÀ REDOX DELL'OSSIGENO IN $P2-Na_xFe_{0.125}Ni_{0.125}Mn_{0.75}O_2$ E $P2-Na_xRu_{0.125}Ni_{0.125}Mn_{0.75}O_2$ .....	7
2.2 INSERZIONE DI $Na^+$ ATTRAVERSO SUPERFICI DI $TiO_2$ ANATASIO: EFFETTO DEL CAMPO ELETTRICO ESTERNO .....	12
3 CONCLUSIONI .....	17
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	20

## Sommario

Lo sviluppo di dispositivi per l'accumulo di energia sostenibile è fondamentale per contribuire alla transizione energetica. Tra questi, le batterie a ioni sodio risultano essere potenzialmente integrabili in impianti di energia pulita, quali ad esempio fotovoltaici o eolici, offrendo la possibilità di una distribuzione energetica efficiente e funzionale su ampia scala. Fattori come l'abbondanza naturale del sodio e la disponibilità di materie prime a basso costo e basso impatto ambientale hanno accresciuto notevolmente l'interesse industriale e accademico verso questo tipo di tecnologia. Tuttavia, è necessario individuare nuovi componenti elettrodici che consentano di raggiungere valori di densità energetica, stabilità a lungo termine, sicurezza e voltaggi di lavoro paragonabili o superiori a quelli delle analoghe batterie a ioni litio già presenti in commercio. In generale, materiali elettrodici nanostrutturati sono da preferire in questo senso in quanto promuovono notevolmente le cinetiche di trasferimento di carica all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Risulta fondamentale comprendere in dettaglio i meccanismi coinvolti nei processi di carica e scarica degli elettrodi (sodiazione/desodiazione). A tale scopo, ci siamo proposti di evidenziare le relazioni struttura-proprietà più rilevanti per lo studio di tali processi in elettrodi nanostrutturati potenzialmente validi come catodi (ossidi di metalli di transizione a strati drogati con Fe e Ru) e anodi (TiO<sub>2</sub> anatasio). Attraverso metodi di calcolo basati sulla teoria del funzionale della densità, abbiamo individuato con precisione atomistica alcuni fattori che incidono direttamente sui processi di sodiazione/desodiazione all'interfaccia dell'elettrodo e che possono costituire un punto di partenza rilevante per delineare strategie di design razionale di materiali più efficienti. In particolare, l'indagine teorica condotta sui due materiali catodici ha rivelato come la chimica redox dell'ossigeno ad elevati voltaggi può essere preservata e controllata mediante *metal doping* con Fe o Ru: aumentando la forza di legame TM-O, è possibile indurre la formazione di specie superossido senza però rilasciare O<sub>2</sub>. D'altra parte, l'introduzione di campi elettrici nelle simulazioni atomistiche dell'interfaccia tra il Na<sup>+</sup> e diverse superfici esposte di TiO<sub>2</sub> anatasio ci ha permesso di studiare in dettaglio gli effetti di polarizzazione e intensità del campo elettrico sui meccanismi di sodiazione, offrendo nuovi orizzonti per il *modelling* di interfacce elettrodo/elettrolita in condizioni *in operando*. I risultati ottenuti sono oggetto di pubblicazioni scientifiche attualmente in fase di valutazione 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 una tecnologia all'avanguardia tra i sistemi di accumulo dell'energia, con potenziale impiego in applicazioni su larga scala. L'abbondanza naturale del sodio potrebbe infatti garantire un notevole abbattimento dei costi di estrazione e produzione, favorendo la sostituzione delle più diffuse batterie a ioni litio (*Li Ion Battery, LIB*) per mezzi di trasporto o centrali elettriche in vista del futuro aumento dei prezzi correlato alla scarsità di risorse.<sup>1</sup> Sebbene i principi di funzionamento tra LIBs e NIBs siano identici (litiazione/delitiazione e sodiazione/desodiazione del anodo/catodo durante il ciclo di carica, e viceversa durante la scarica), nella pratica è necessario individuare nuovi materiali componenti che possano far fronte alle elevate efficienze richieste per la conversione di energia pulita.<sup>2</sup> Infatti, non tutti i materiali attivi nelle LIB mostrano buone prestazioni in dispositivi analoghi a base di sodio.<sup>3</sup> Dal punto di vista del catodo, aspetti critici sono la densità energetica, la stabilità a lungo termine ed il costo (i materiali catodici sono generalmente quelli che determinano il prezzo complessivo del dispositivo).<sup>4</sup> Gli ossidi di metalli di transizione a strati, aventi formula generale  $\text{Na}_x\text{TMO}_2$ , rappresentano una classe di materiali catodici promettenti, in quanto capaci di raggiungere capacità specifiche molto elevate grazie all'attività redox dell'anione  $\text{O}^{2-}$  che può essere promossa a voltaggi elevati.<sup>5</sup> Dal punto di vista dell'anodo, invece, è necessario proporre materiali con strutture adatte per l'intercalazione dello ione  $\text{Na}^+$ , che presenta un raggio ionico maggiore rispetto allo ione  $\text{Li}^+$ .<sup>6</sup> Un esempio è costituito dal biossido di titanio sotto forma di anatasio, in quanto oltre a caratteristiche di stabilità e basso costo, consente l'ingegnerizzazione di nano-elettrodi con conseguente miglioramento delle cinetiche all'interfaccia elettrodo/elettrolita.

Partendo dai risultati ottenuti negli anni precedenti e riportati nei relativi rapporti tecnici, ci siamo focalizzati da un lato su due ossidi di metalli di transizione a strati ottenuti per sostituzione di Fe e Ru al sito del Ni nel sistema  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  (NNMO) e proposti come catodi, e dall'altro sull'effetto del campo elettrico nei meccanismi di sodiazione del  $\text{TiO}_2$  anatasio usato come elettrodo negativo. Avvalendoci di metodi computazionali *ab-initio* precedentemente validati, abbiamo indagato i meccanismi di compensazione di carica coinvolti nei processi redox anionici al fine di proporre un design razionale di materiali catodici con capacità specifiche elevate e reversibili.<sup>7,8</sup> Le nostre indagini hanno messo in luce che la chimica redox dell'ossigeno in tali materiali può essere controllata modulando la forza di legame TM-O, al fine di consentire l'attivazione dei processi del tipo  $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^n$ , inibendo però l'ulteriore ossidazione ad ossigeno molecolare. Per quanto riguarda invece lo studio dell'interfaccia  $\text{Na}^+\text{-TiO}_2$  in presenza di campi elettrici esterni, si è mostrato come la polarizzazione del campo elettrico può influenzare il processo di assorbimento di  $\text{Na}^+$  nelle nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$  e promuovere processi di ossidazione/riduzione all'interno del sottoreticolo di Ti, alla base dei cicli carica/scarica delle NIBs.

La caratterizzazione teorica dei materiali in esame è stata condotta nell'ambito della teoria del funzionale della densità elettronica (DFT).<sup>9,10</sup> 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.<sup>11,12</sup> 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  $\text{TiO}_2$ , Fe/Ru-NNMO) 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.<sup>13</sup> Il termine correttivo, noto come termine di Hubbard, da inserire nello schema di calcolo può essere ottenuto o selezionando il valore che meglio riproduce il bandgap

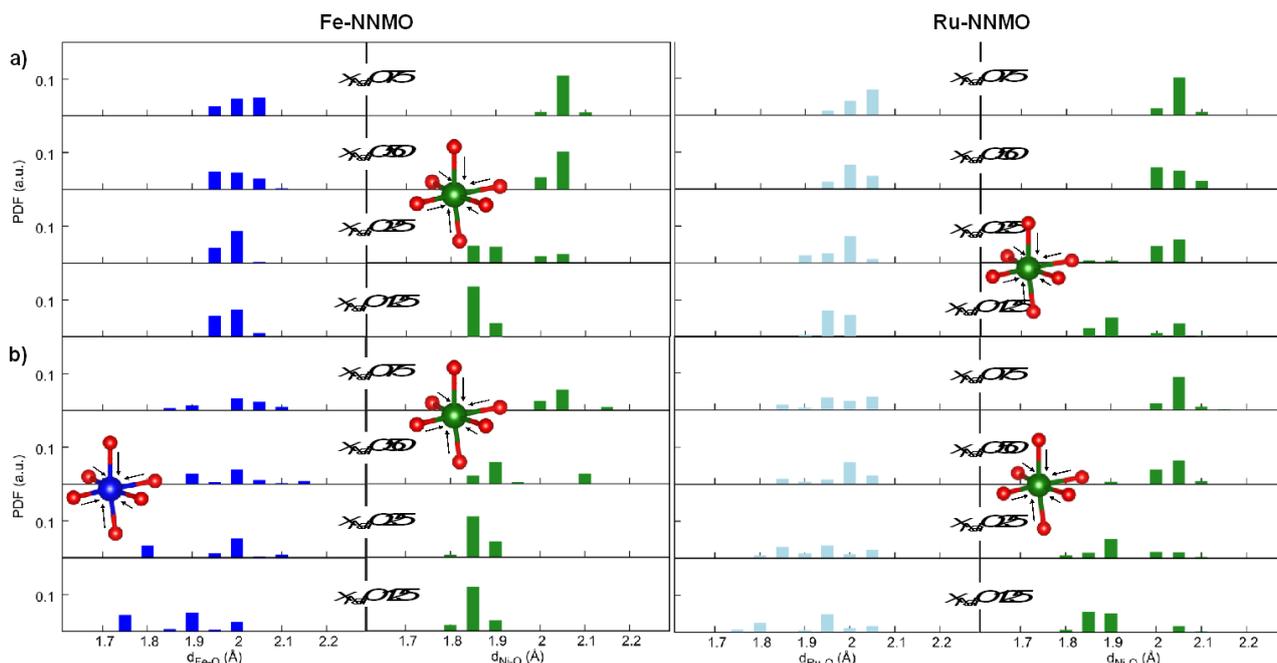
sperimentale del materiale oppure da calcoli *ab initio*. In particolare, è stato applicato il termine correttivo  $U_{(Ti)} = 3.3 \text{ eV}^{14}$  nel caso del Ti in  $\text{TiO}_2$  e  $U_{(Ni,Mn)} = 4.0 \text{ eV}^{15}$  nel caso di Fe, Ru, Ni e Mn per i materiali Fe/Ru-NNMO. Un metodo alternativo 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.<sup>16,17</sup> 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, e quindi laddove gli effetti di natura dispersiva hanno un ruolo fondamentale nella descrizione strutturale, *i.e.*, gli ossidi con strutture a strati (Fe- e Ru-NNMO).<sup>18</sup> I calcoli relativi ai sistemi catodici sono stati eseguiti mediante il codice VASP (*Vienna ab-initio simulation package*),<sup>19,20</sup> mentre QuantumESPRESSO è stato utilizzato per le interfacce di  $\text{TiO}_2$ .<sup>21</sup> Entrambi i codici consentono 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*)<sup>22,23</sup> 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. L'approccio della *Special quasi-random structure* (SQS) è stato adottato per costruire un modello strutturale realistico dei materiali Fe- e Ru-NNMO, in cui gli atomi di Fe/Ru, 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.<sup>24</sup> 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.<sup>25</sup> Per costruire le superfici del  $\text{TiO}_2$  anatasio, è stato adottato 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 simulare il campo elettrico esterno è stato impiegato l'approccio del *sawtooth potential*, che consiste nell'aggiungere al semplice potenziale ionico un potenziale "a dente di sega" perpendicolare al piano dell'interfaccia Na- $\text{TiO}_2$ .<sup>26</sup> Il *sawtooth potential* si estende per tutta la cella dello slab con una pendenza costante che viene invertita al centro della regione di vuoto per garantirne la periodicità. Ciò equivale all'applicazione di un campo elettrico costante nella regione principale della cella periodica in esame.

## 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, nei seguenti paragrafi sono riportati i risultati ottenuti su due ossidi di metalli di transizione con strutture a strati proposti come materiali catodici (Fe/Ru-doped NNMO, Sezione 2.1) e su interfacce di TiO<sub>2</sub> anatasio proposto invece come materiale anodico (Sezione 2.2).

### 2.1 Attività redox dell'ossigeno in $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.125}\text{Ni}_{0.125}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ e $\text{Na}_x\text{Ru}_{0.125}\text{Ni}_{0.125}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$

Gli ossidi di metalli di transizione con strutture a strati ( $\text{Na}_x\text{TMO}_2$ ,  $0 < x < 1$ ) vantano procedure di sintesi semplici e prestazioni elettrochimiche elevate, caratteristiche promettenti per catodi in dispositivi NIB.<sup>5,27</sup> La struttura cristallografica di tali materiali è costituita da strati planari di ioni metallici alcalini che si alternano a strati di ottaedri del tipo  $\text{TMO}_6$ . In base alla simmetria dei siti occupati dal Na (ottaedrica o prismatica) e alla sequenza di *stacking* degli atomi di ossigeno (schema ABC o ABBA), è possibile distinguere tra diverse fasi (ad esempio, O3 e P2).<sup>28</sup> Le fasi P2 sono di solito più performanti in termini di mobilità del Na<sup>+</sup> e di maggiore capacità specifica,<sup>29</sup> ma è necessario attuare opportune sostituzioni al sito del TM per aumentarne la stabilità e inibire eventuali transizioni di fase indesiderate durante la ciclazione.<sup>30</sup> Inoltre, è noto che la capacità specifica delle fasi P2 può essere notevolmente aumentata tramite attivazione della chimica redox dell'ossigeno ad alti voltaggi.<sup>8,31,32</sup> Una delle stechiometrie recentemente proposte, *i.e.*,  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$  nella fase P2, ha mostrato un'ottima stabilità strutturale ed eccellenti prestazioni elettrochimiche.<sup>33</sup> In un nostro precedente lavoro, abbiamo spiegato l'origine dei processi anionici che avvengono in questo materiale in corrispondenza di elevati gradi di desodiazione (alti voltaggi).<sup>34</sup> Abbiamo dimostrato che nei siti che presentano vacanze di manganese, gli atomi di ossigeno risultano parzialmente ossidati e possono dar luogo a specie di tipo superossido e ossidarsi ulteriormente a O<sub>2</sub>, preferenzialmente tramite rottura di legami labili Ni-O. Al fine di indagare in dettaglio questo aspetto, ci siamo proposti di valutare se l'aumento della forza di legame TM-O possa effettivamente bloccare la formazione di ossigeno molecolare e, quindi, migliorare la capacità specifica reversibile. Ci siamo concentrati sullo studio dei sistemi  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.125}\text{Ni}_{0.125}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  e  $\text{Na}_x\text{Ru}_{0.125}\text{Ni}_{0.125}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  (*i.e.*, Fe-NNMO e Ru-NNMO) in cui sono presenti atomi di Fe e Ru in sostituzione al Ni. Le caratteristiche strutturali ed elettroniche delle forme bulk di Fe/Ru-NNMO sono state analizzate anche in presenza di vacanze di Mn, al fine di valutare l'effetto che questo tipo di strategia comunemente adottata per migliorare le prestazioni catodiche può avere sulle proprietà in esame. In Figura 1, è riportata l'analisi strutturale di Fe-NNMO e Ru-NNMO a diverse concentrazioni di sodio ( $x_{\text{Na}} = 0.75, 0.50, 0.25$  e  $0.125$ ), sia nelle forme stechiometriche che in presenza di vacanze di Mn. Analizzando la distribuzione delle distanze TM-O (*pair distribution function, PDF*) al variare del contenuto di Na, è infatti possibile valutare eventuali distorsioni a carico degli ottaedri  $\text{TMO}_6$ . Come si può notare nella Figura 1b, l'istogramma blu, relativo alle PDF Fe-O nel materiale Fe-NNMO con vacanze di Mn, si sposta verso valori minori al diminuire del contenuto di Na, indicando un accorciamento delle distanze Fe-O in seguito a desodiazione del materiale. Nel caso delle distanze Ni-O (istogramma verde), tale effetto è presente in tutti i casi indagati, e quindi si può evincere che gli ottaedri intorno al Ni vanno sempre incontro a distorsione. Infine, l'istogramma relativo al Ru risulta praticamente invariato.



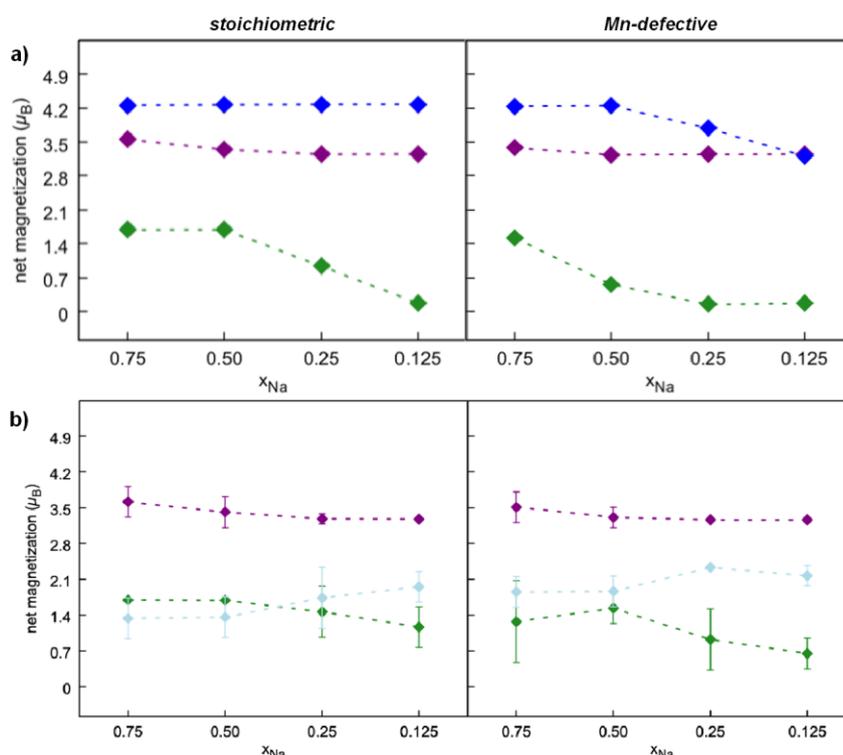
**Figura 1** Analisi strutturale a diverse concentrazioni di sodio: funzioni di distribuzione delle distanze atomiche (*pair distribution function*, PDF) calcolate per Fe- e Ru-NNMO sia **a)** in forma stechiometrica che **b)** in presenza di vacanze di Mn. Gli istogrammi blu rappresentano la PDF Fe-O, quelli verdi la PDF Ni-O, e quelle ciano la PDF Ru-O.

Poiché la distorsione di ottaedri centrati su metalli di transizione può essere dovuta ad un effetto Jahn-Teller, è importante valutare se tali comportamenti strutturali sono correlati a modifiche nella struttura elettronica del materiale. In Figura 2, riportiamo la magnetizzazione media calcolata per ciascun sottoreticolo (*i.e.*, Fe/Ru, Ni e Mn) in funzione della concentrazione di sodio. Possiamo concludere che: (i) il Mn è presente sia come Mn(III) che come Mn(IV) in tutti i casi, mostrando momento magnetico medio  $\sim 3.5 \mu_B$  costante che quindi non risente della desodiazione (punti viola, Figura 2a e Figura 2b); (ii) in Fe-NNMO (Figura 2a), il Fe mostra stato di ossidazione costante e pari a Fe(III) ( $\sim 4.2 \mu_B$ ) nel bulk stechiometrico, mentre si ossida a Fe(IV) ( $\sim 3.5 \mu_B$ ) al diminuire di  $x_{Na}$ ; (iii) il Ni(II) ( $\sim 1.8 \mu_B$ ) viene ossidato a Ni(III) ( $\sim 0.7 \mu_B$ ) in tutti i casi, arrivando a Ni(IV) ( $\sim 0.1 \mu_B$ ) solo in Fe-NNMO a bassi valori di  $x_{Na}$ ; (iv) come per il Mn, il Ru non sembra essere coinvolto nella compensazione di carica dovuta a desodiazione, in quanto mostra un valore di magnetizzazione media pari a  $\sim 1.5 \mu_B$  e quindi uno stato di ossidazione misto Ru(III)/Ru(IV). Come si può notare dalle deviazioni riportate nel grafico in Figura 2b, alcuni atomi di Ru mostrano momento magnetico  $\sim 2 \mu_B$ , assimilabile a configurazioni di tipo  $d^3$  alto spin (Ru(V)). I risultati descritti per l'analisi elettronica sono in linea con le osservazioni riportate dall'esame delle PDF, e quindi confermano l'effetto Jahn-Teller per gli ottaedri del Ni e, nel caso del Fe-NNMO con vacanze di Mn, anche del Fe.

Adottando un approccio metodologico analogo a quello già riportato nel nostro lavoro precedente,<sup>34</sup> abbiamo valutato la tendenza del materiale a perdere  $O_2$  in termini di 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 la seguente equazione:

$$E_{V_O} = E_{defective} + \frac{1}{2}E_{O_2} - E_{pristine} \quad (\text{eq. 2.1})$$

dove  $E_{def}$  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 e calcolata allo stesso livello di teoria.



**Figura 2** Analisi elettronica a diverse concentrazioni di sodio: magnetizzazione media relativa a ciascun sottoreticolo dei metalli di transizione calcolata per **a)** Fe-NNMO e **b)** Ru-NNMO, sia in forma stechiometrica che in presenza di vacanze di Mn. I simboli blu si riferiscono al Fe, viola al Mn, verde al Ni e ciano al Ru.

Sono stati considerati tre tipi di vacanze che differiscono per l'intorno chimico: Mn-V<sub>O</sub>-Mn, Mn-V<sub>O</sub>-Ni e Mn-V<sub>O</sub>-Fe/Ru. In Tabella 1, sono riportati i risultati ottenuti per i sistemi in esame ad elevato grado di desodiazione (Fe/Ru-NNMO,  $x_{Na} = 0.125$ ) e viene fornito anche il confronto con i dati precedentemente ottenuti su NNMO non drogato.

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

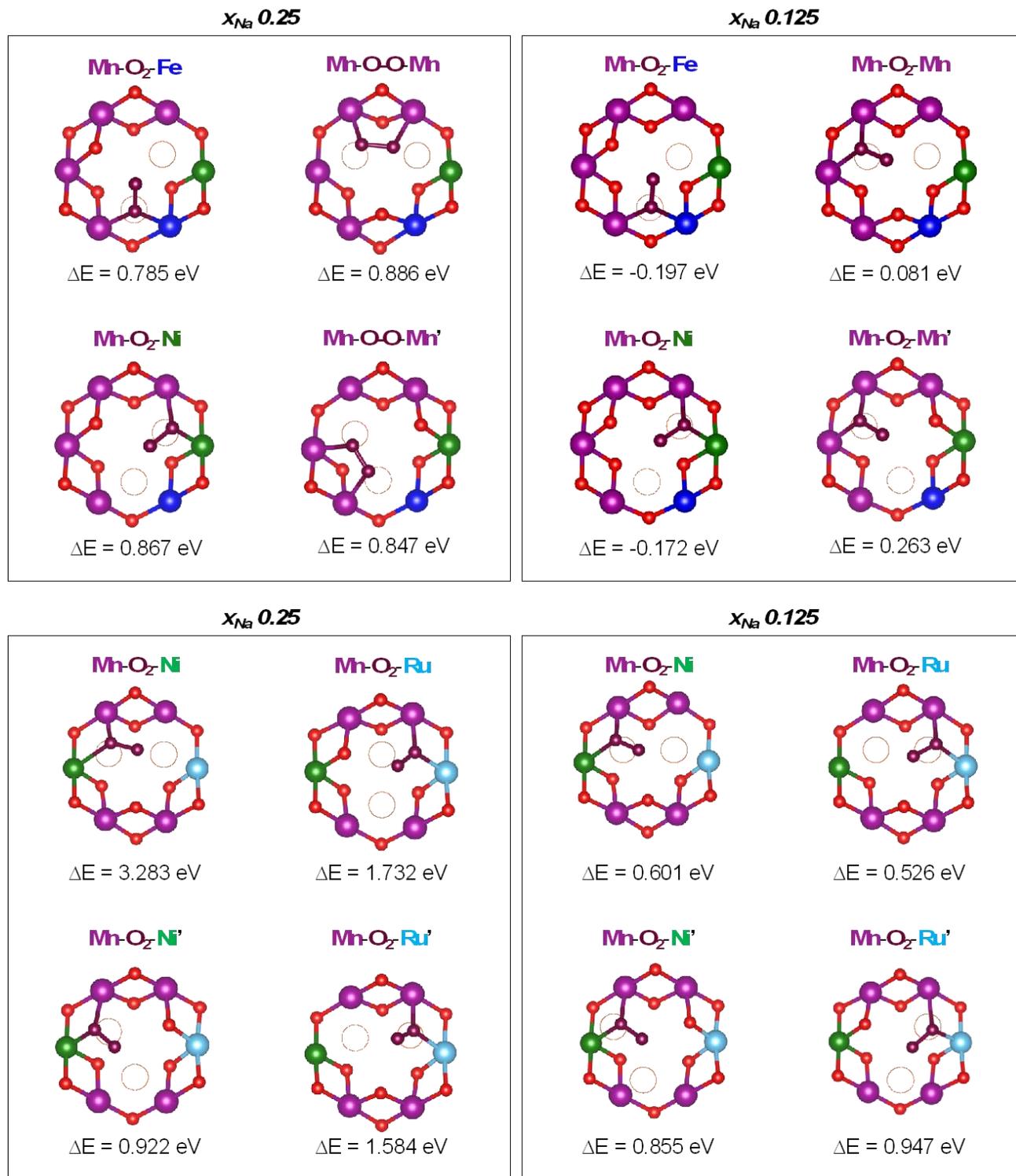
	NNMO	Fe-NNMO	Ru-NNMO
<b>Mn-V<sub>O</sub>-Mn</b>	1.077	2.253	1.404
<b>Mn-V<sub>O</sub>-Ni</b>	0.114	1.533	1.101
<b>Mn-V<sub>O</sub>-Fe/Ru</b>	-	1.755	2.415

Dai valori riportati in Tabella 1, si può notare che ad elevati voltaggi: (i) la formazione di vacanze di ossigeno è più favorevole in NNMO rispetto ai materiali drogati con Fe e Ru; (ii) in tutti i sistemi, le configurazioni del tipo Mn-V<sub>O</sub>-Ni sono le più favorevoli, indicando una maggiore labilità del legame Ni-O rispetto a Mn-O e Fe/Ru-O. È possibile quindi dedurre che la sostituzione del Ni con Fe/Ru induce una stabilizzazione generale del sottoreticolo di ossigeno.

Per poter confermare questa previsione, abbiamo indagato la formazione di complessi metallo-ossigeno in corrispondenza degli stati di desodiazione maggiori,  $x_{Na} = 0.25$  e  $0.125$ . L'energia di formazione di complessi metallo-diossigeno è stata quantificata dalla seguente equazione:

$$\Delta E = E_{dioxygen} - E_{pristine} \quad (\text{eq. 2.2})$$

dove  $E_{dioxygen}$  e  $E_{pristine}$  sono, rispettivamente, le energie totali del sistema in cui si è formata la specie diossigeno e quella del sistema puro, ovvero Fe- e Ru-NNMO. Le strutture identificate per  $x_{Na} = 0.25$  e  $0.125$  sono rappresentate in Figura 3.



**Figura 3** Strutture dei complessi metallo-diossigeno identificate per Fe-NNMO (pannello superiore) e Ru-NNMO (pannello inferiore) per concentrazioni di sodio pari a  $x_{Na} = 0.25, 0.125$  e relative energie di formazione. Codice di colore: viola, atomi di Mn; verde, atomi di Ni; blu, atomi di Fe; ciano, atomi di Ru; rosso,

atomi di O; bordeaux, 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** Assegnazione dei complessi metallo-ossigeno per  $x_{Na} = 0.25$  e  $0.125$  in Fe-NNMO e Ru-NNMO riportati in Figura 3: distanze O-O e M-O, relativa denominazione in base alla geometria di coordinazione, ed energia di formazione associata.

$x_{Na} = 0.25$ Fe-NNMO	d O-O (Å)	d Mn-O (Å)	d M-O (Å)	moiety	$\Delta E$ (eV)
Mn-O <sub>2</sub> -Fe	1.28	2.09 (Mn)	2.17 (Fe)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.785
Mn-O-O-Mn	1.37	1.99 (Mn)	2.09 (Mn)	$\mu$ -O <sub>2</sub>	0.886
Mn-O <sub>2</sub> -Ni	1.30	2.15 (Mn)	1.93 (Ni)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.867
Mn-O-O-Mn	1.32	2.13 (Mn)	2.09 (Mn)	$\mu$ -O <sub>2</sub>	0.847
$x_{Na} = 0.125$ Fe-NNMO	d O-O (Å)	d Mn-O (Å)	d M-O (Å)	moiety	$\Delta E$ (eV)
Mn-O <sub>2</sub> -Fe	1.26	2.20 (Mn)	2.22 (Fe)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	-0.197
Mn-O <sub>2</sub> -Mn	1.27	2.12 (Mn)	2.26 (Mn)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.081
Mn-O <sub>2</sub> -Ni	1.27	2.18 (Mn)	2.11 (Ni)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	-0.172
Mn-O <sub>2</sub> -Mn	1.29	2.05 (Mn)	2.06 (Mn)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.263
$x_{Na} = 0.25$ Ru-NNMO	d O-O (Å)	d Mn-O (Å)	d M-O (Å)	moiety	$\Delta E$ (eV)
Mn-O <sub>2</sub> -Ni	1.32	1.95 (Mn)	2.44 (Ni)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	3.283
Mn-O <sub>2</sub> -Ru	1.30	2.04 (Mn)	1.97 (Ru)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	1.732
Mn-O <sub>2</sub> -Ni'	1.28	2.27 (Mn)	1.97 (Ni)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.922
Mn-O <sub>2</sub> -Ru'	1.30	2.02 (Mn)	1.99 (Ru)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	1.584
$x_{Na} = 0.125$ Ru-NNMO	d O-O (Å)	d Mn-O (Å)	d M-O (Å)	moiety	$\Delta E$ (eV)
Mn-O <sub>2</sub> -Ni	1.25	2.18 (Mn)	2.29 (Ni)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.601
Mn-O <sub>2</sub> -Ru	1.31	2.09 (Mn)	2.03 (Ru)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.526
Mn-O <sub>2</sub> -Ni'	1.27	2.19 (Mn)	2.06 (Ni)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.855
Mn-O <sub>2</sub> -Ru'	1.31	2.41 (Mn)	1.97 (Ru)	$\mu^2$ - $\eta^1$ -O <sub>2</sub>	0.947

Dal confronto dei dati riportati in Tabella 2 e Figura 3, si può concludere che ad elevati gradi di sodiazione il sottoreticolo dell'ossigeno va incontro a ossidazione attraverso la formazione di specie superossido nei siti delle vacanze di Mn. In Fe-NNMO a  $x_{Na} = 0.125$ , la formazione di superossidi a ponte tra un Mn e un Ni e tra un Mn e un Fe è favorita termodinamicamente e potrebbe spiegare l'evidenza sperimentale di aumento di capacità specifica a valori di voltaggi pari a circa 4.1V.<sup>35</sup> I nostri calcoli non prevedono la formazione di O<sub>2</sub>, comprovando che materiali drogati con Fe hanno mostrato capacità specifiche reversibili ad alti voltaggi di lavoro.<sup>35</sup> Tale studio ha consentito la preparazione di un manoscritto che è attualmente in fase di *peer-review*. Anche nel caso di Ru-NNMO è prevista la formazione di specie metallo-diossigeno di tipo superossido nei siti di vacanze di Mn, ma le energie associate a questi complessi sono

generalmente più alte di quelle osservate in Fe-NNMO e NNMO puro. Ciò risulta essere in linea con alcuni studi presenti in letteratura che evidenziano come il drogaggio a base di Ru in materiali catodici per LIB sia connesso a barriere energetiche più elevate nella formazione di dimeri di ossigeno.<sup>36</sup> I risultati ottenuti sul materiale Ru-NNMO sono oggetto di un manoscritto attualmente in fase di preparazione.

## 2.2 Inserzione di Na<sup>+</sup> attraverso le superfici di TiO<sub>2</sub> anatasio: effetto del campo elettrico esterno

I materiali a base di titanio sono stati ampiamente studiati e testati in celle a base di litio con notevoli prestazioni elettrochimiche quasi paragonabili ai sistemi grafittici.<sup>37-40</sup> Sempre più studi sono infatti dedicati all'impiego di materiali a base di TiO<sub>2</sub> come elettrodi negativi in dispositivi NIB.<sup>41-50</sup> Numerose ricerche sperimentali hanno evidenziato come le prestazioni degli elettrodi di anatasio impiegati nelle celle al sodio dipendano direttamente dalla loro morfologia.<sup>49,50</sup> In particolare, le terminazioni (100) e (001) esposte sulle superfici di nanoparticelle (NP) di TiO<sub>2</sub> anatasio risultano essere molto più efficaci della più stabile (101).<sup>50</sup> In un nostro precedente lavoro, abbiamo dimostrato che tali superfici agiscono come siti di intercalazione, la cui diversa attività è attribuita, nel caso della superficie (100), alla presenza di interazioni stabilizzanti tra lo ione Na<sup>+</sup> e gli ioni ossido esposti all'interfaccia che si accompagnano ad una minima distorsione strutturale del reticolo di anatasio, mentre, nel caso della terminazione (001), all'ampia finestra reticolare attraverso cui lo ione Na<sup>+</sup> può facilmente migrare per raggiungere il suo sito di inserzione nello strato sotto-superficiale dell'anatasio.<sup>51</sup> Tale modello, sebbene chiaro e conclusivo, trascura alcuni aspetti che possono risultare rilevanti, soprattutto per la simulazione atomistica di condizioni *in operando* di materiali elettrodi nanostrutturati. Partendo dai risultati precedenti, abbiamo infatti indagato i processi di adsorbimento e inserzione del Na<sup>+</sup> nelle tre superfici di TiO<sub>2</sub>, (101), (100) e (001), in presenza di un campo elettrico esterno, che è stato simulato tramite l'approccio del *sawtooth potential*.<sup>26</sup> In particolare, tale campo è stato applicato ai nostri modelli in direzione uguale o opposta all'asse z (campo diretto con pendenza positiva, ( $\vec{F}$ ), o campo indiretto con pendenza negativa, ( $-\vec{F}$ ), rispettivamente).

In Figura 4, sono riportate le distorsioni strutturali indotte dal campo elettrico diretto/indiretto (di intensità pari a  $|\vec{F}| \times 10^3 = 5\text{Ha}$ ) nel caso dell'adsorbimento del Na (denominato Na<sup>OUT</sup>) sulle superfici di TiO<sub>2</sub> anatasio. Per ciascuna superficie, i legami Na-O subiscono un allungamento in presenza di un campo diretto, mentre si accorciano quando viene applicato un campo indiretto. L'effetto del campo diretto è più rilevante e, in particolare per la superficie (001), comporta una variazione delle distanze Na-O di circa 0.6Å. Adottando un approccio metodologico analogo a quello del lavoro precedente, abbiamo valutato l'effetto della polarizzazione del campo sull'energie di adsorbimento,  $E_{ads}$ , data da:

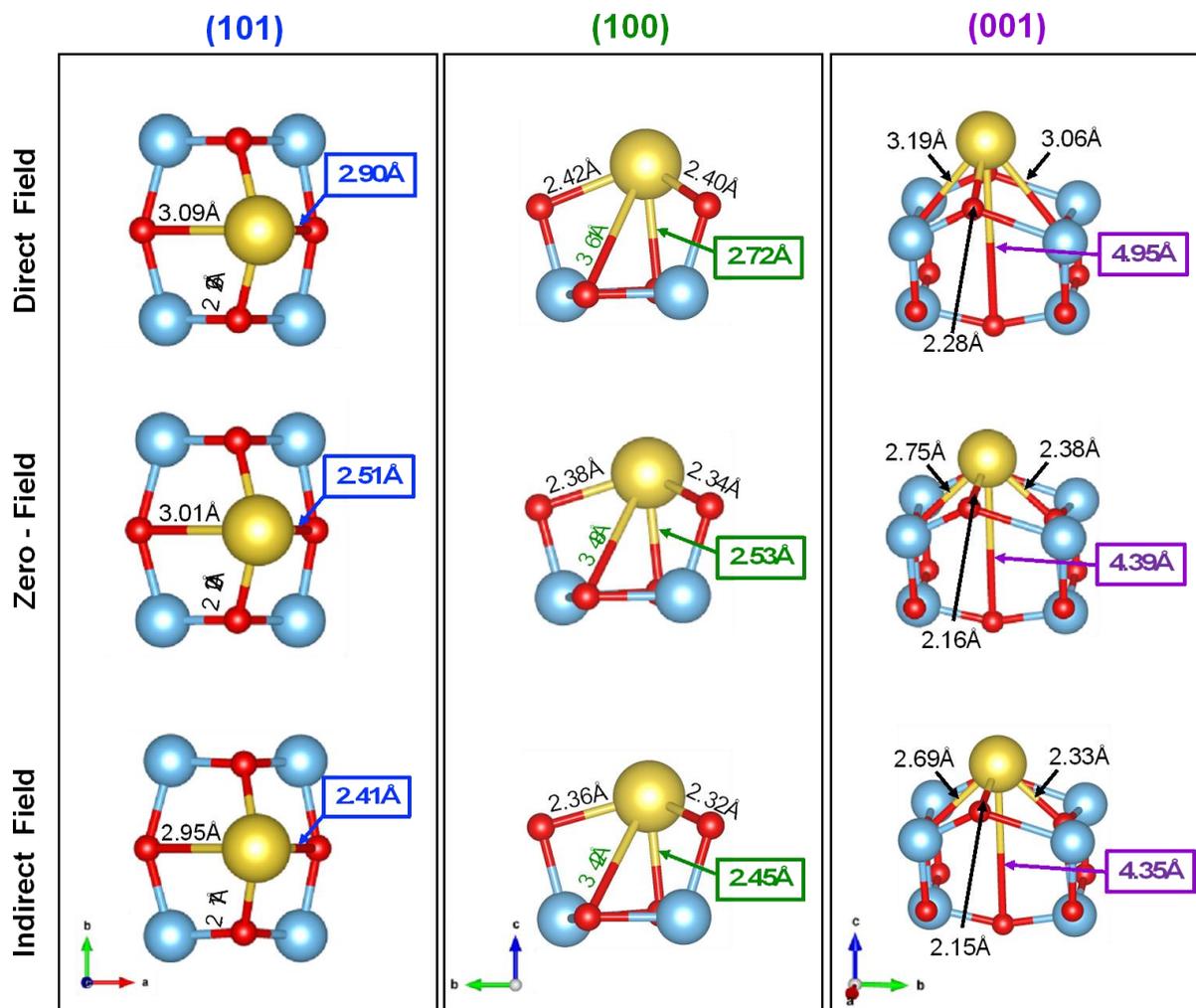
$$E_{ads} = E_{Na^{OUT}} - E_{slab} - \frac{1}{2}E_{Na} \quad (\text{eq. 2.3})$$

dove  $E_{Na^{OUT}}$ ,  $E_{slab}$  e  $E_{Na}$  sono le energie totali degli stati Na<sup>OUT</sup>, delle superfici pure e del sodio metallico, rispettivamente, a  $|\vec{F}| \times 10^3 = 5\text{Ha}$ , 2.5Ha, 0Ha, -2.5Ha and -5Ha. L'andamento dell'energia di adsorbimento (Figura 5a) a campo nullo conferma i nostri risultati precedenti ( $E_{ads} (001) > (101) > (100)$ ),<sup>51</sup> mentre  $E_{ads}$  diminuisce se viene applicato un campo diretto (grafici a destra nella Figura 5a) e aumenta in presenza di un campo indiretto (grafici a sinistra nella Figura 5a). Per spiegare l'origine degli effetti del campo sull'adsorbimento di Na, abbiamo analizzato i contributi energetici in termini di energie di interazione,  $E_{int}$ , e distorsione,  $E_{dis}$ , che possono essere definite secondo le seguenti equazioni:

$$E_{int} = E_{Na^{OUT}} - E_{surf}^{Na^{OUT}} - E_{Na}^{Na^{OUT}} \quad (\text{eq. 2.4})$$

$$E_{dis} = E_{surf}^{Na^{OUT}} - E_{surf}^{surf} \quad (\text{eq. 2.5})$$

dove  $E_{surf}^{Na^{OUT}}$  ed  $E_{surf}^{surf}$  sono le energie totali di ciascuno slab di  $TiO_2$  alla geometria Na-adsorbita (cioè,  $Na^{OUT}$ ) e nelle loro strutture a minima energia, rispettivamente, mentre  $E_{Na}^{Na^{OUT}}$  è l'energia totale dell'atomo di sodio alla geometria  $Na^{OUT}$ , calcolata ad ogni intensità e polarizzazione del campo.

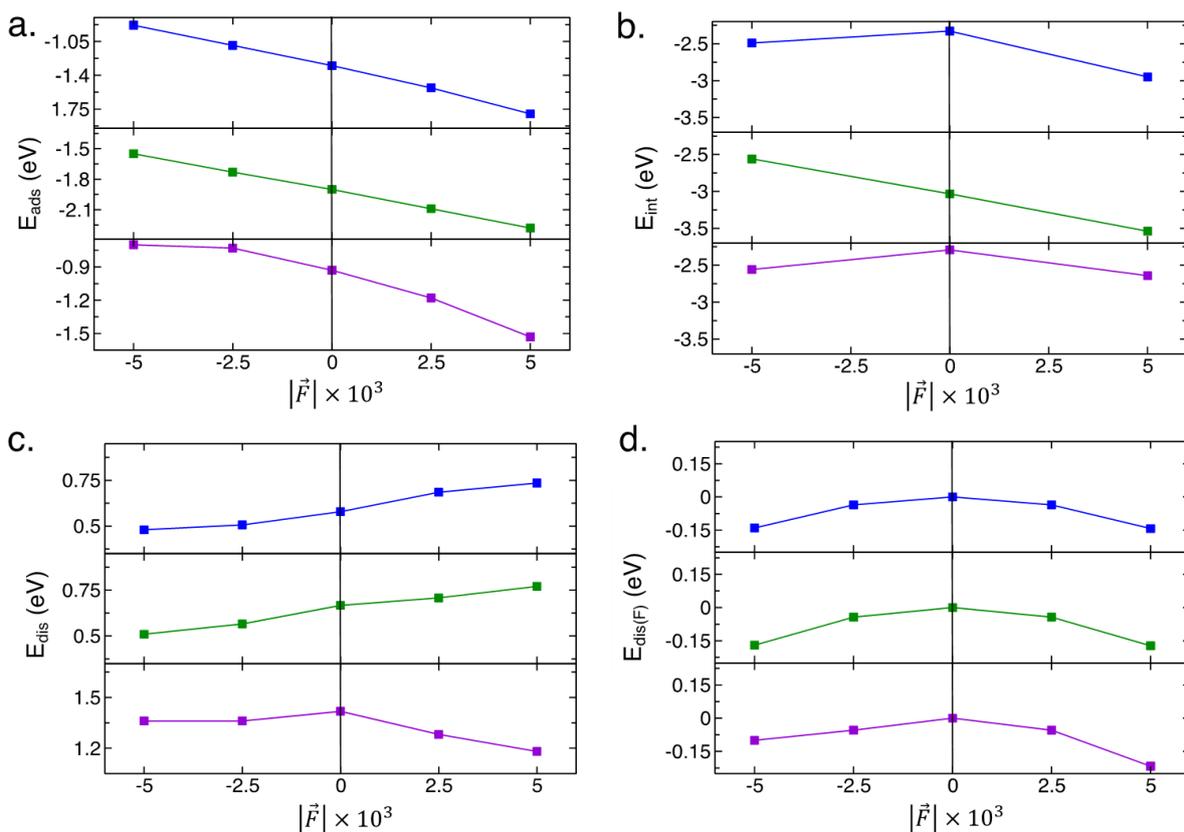


**Figura 4** Stati Na-adsorbiti ( $Na^{OUT}$ ) sulle superfici (**da sinistra a destra**) (101), (100) e (001) di  $TiO_2$  ottenute a livello teorico PBE+U in presenza del (**dall'alto verso il basso**) campo diretto, zero e indiretto. L'intensità del campo è definita utilizzando la pendenza,  $F$ , (in Hartree), del *sawtooth potential* (dall'alto verso il basso  $|\vec{F}| \times 10^3 = 5Ha, 0Ha, -5Ha$ ). Codice di colore: Na (giallo), Ti (ciano) e O (rosso).

La polarizzazione del campo elettrico non influisce sull'interazione  $Na-TiO_2(001)$  (Figura 5b, linea viola), e quindi per questa superficie le energie di adsorbimento molto favorevoli osservate in presenza di un campo diretto possono essere attribuite alla minore distorsione del reticolo (Figura 5c, linea viola). D'altra parte, nel caso delle superfici (101) e (100), si osservano energie di interazione altamente stabilizzanti a campi diretti (Figura 5b, linee blu e verdi), che compensano l'aumento della distorsione (Figura 5c, linee blu e verdi) e spiegano l'andamento delle  $E_{ads}$ . Per chiarire ulteriormente quanto queste distorsioni del reticolo di  $TiO_2$  siano indotte dal processo di adsorbimento di Na o dal campo elettrico stesso, abbiamo calcolato l'energia di distorsione delle superfici pure,  $E_{dis(F)}$ , come:

$$E_{dis(F)} = E_{surf}^{surf(F)} - E_{surf}^{surf(F0)} \quad (\text{eq. 2.6})$$

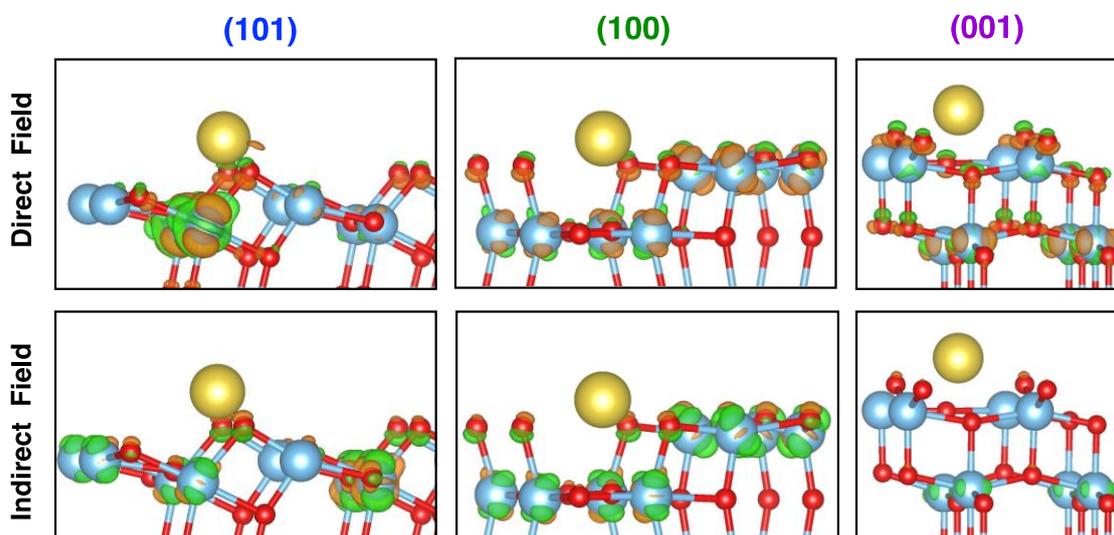
dove  $E_{surf}^{surf(F)}$  ed  $E_{surf}^{surf(F0)}$  sono le energie totali delle superfici nelle loro strutture di minima energia a campi diretti/indiretti ( $F$ ,  $|\vec{F}| \times 10^3 = 5\text{Ha}, -5\text{Ha}$ ) ed a campo nullo ( $F0$ ,  $|\vec{F}| \times 10^3 = 0\text{Ha}$ ), rispettivamente. Dai valori negativi di  $E_{dis(F)}$  (Figura 5d), possiamo concludere che tutte le superfici subiscono una lieve stabilizzazione indipendentemente dalla polarizzazione del campo, e quindi gli effetti di distorsione sono correlabili a riorganizzazioni strutturali volte ad ottimizzare l'adsorbimento del Na sulle superfici di  $\text{TiO}_2$ . In conclusione, questi risultati evidenziano che l'applicazione di un campo diretto favorirebbe il processo di adsorbimento su tutte le superfici indagate, grazie alla più forte interazione su (101) e (100) ed alla minore distorsione in (001). È, inoltre, interessante notare che le configurazioni  $\text{Na}^{\text{OUT}}$  in presenza di un campo diretto vengono stabilizzate in siti di adsorbimento che si trovano più lontano dalla superficie.



**Figura 5** Contributi energetici relativi alle interfacce  $\text{Na}^{\text{OUT}}\text{-TiO}_2$ : **(a)** adsorbimento,  $E_{\text{ads}}$ , **(b)** interazione,  $E_{\text{int}}$ , **(c)** distorsione,  $E_{\text{dis}}$  e **(d)** distorsione derivata dal campo,  $E_{\text{dis(F)}}$ . Tutti i valori energetici calcolati a diverse intensità di campo e diverse polarizzazioni sono ottenuti secondo le equazioni 2.3-2.6, rispettivamente. Codice colore:  $\text{Na}^{\text{OUT}}\text{-(101)}$ , blu;  $\text{Na}^{\text{OUT}}\text{-(100)}$ , verde;  $\text{Na}^{\text{OUT}}\text{-(001)}$ , viola.

La struttura elettronica dell'interfaccia  $\text{Na}^{\text{OUT}}\text{-TiO}_2$  è stata analizzata in termini di differenza di densità di carica tra campo diretto/indiretto e campo nullo (Figura 6). È possibile notare che il campo diretto e indiretto portano rispettivamente alla perdita e all'accumulo di densità elettronica (zone arancioni e verdi, rispettivamente), che corrispondono all'ossidazione e alla riduzione degli atomi di Ti. Ciò può essere confermato anche dalla variazione di magnetizzazione media e delle cariche di Löwdin sugli atomi di Ti situati nei due strati più superficiali, così come riportato nella Tabella 3. È noto da dati sperimentali che la coppia redox  $\text{Ti}^{4+/3+}$  è direttamente coinvolta nella reazione di intercalazione del  $\text{Na}^+$  all'elettrodo.<sup>52,53</sup> La polarizzazione del campo può essere facilmente associata ai cicli della batteria: in base ai nostri risultati, il *sawtooth potential* con pendenza positiva può essere rappresentativo di un processo di scarica, in cui si ha la desodiazione dall'anodo accoppiata all'ossidazione del Ti a bassi voltaggi di lavoro. Tutte le terminazioni di superficie mostrano un trasferimento di carica dall'atomo di Na al sottoreticolo di Ti, con un'interazione più

debole rilevata in presenza di campo diretto. In aggiunta, non avendo osservato variazioni della densità di carica indotte dal campo per le superfici pure, possiamo concludere che il trasferimento di carica è determinato dall'adsorbimento di Na a una data polarizzazione del campo.

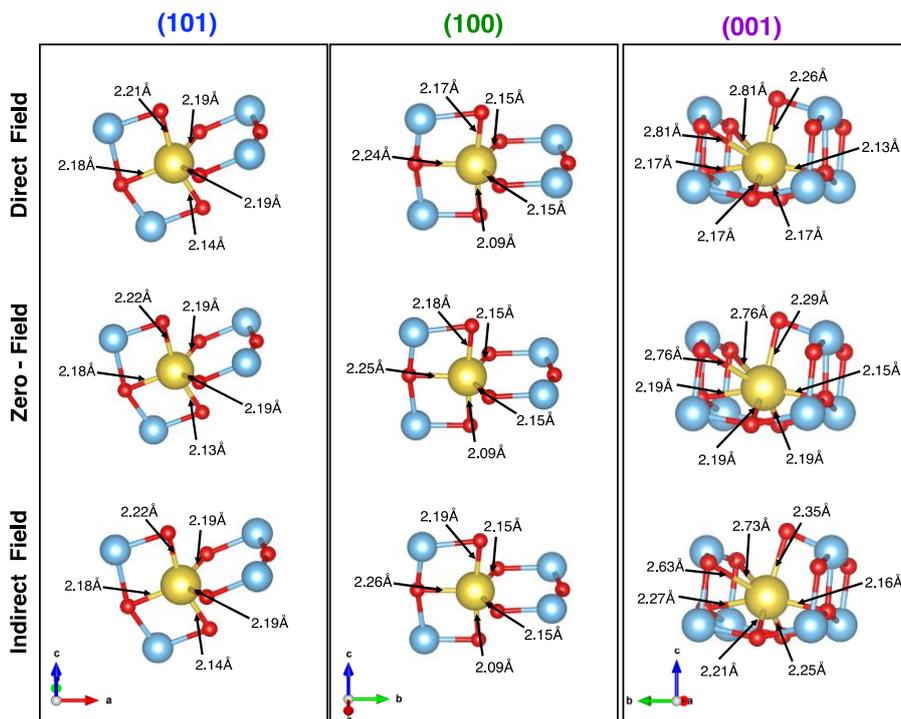


**Figura 6** Variazioni di densità di carica calcolate tra campo diretto/indiretto e campo nullo per i sistemi  $\text{Na}^{\text{OUT}}$  a livello teorico PBE+U. Valore di isodensità: 0.001 a.u. Codice di colore come in Figura 4; le zone verdi e arancioni rappresentano rispettivamente accumulo e perdita di elettroni.

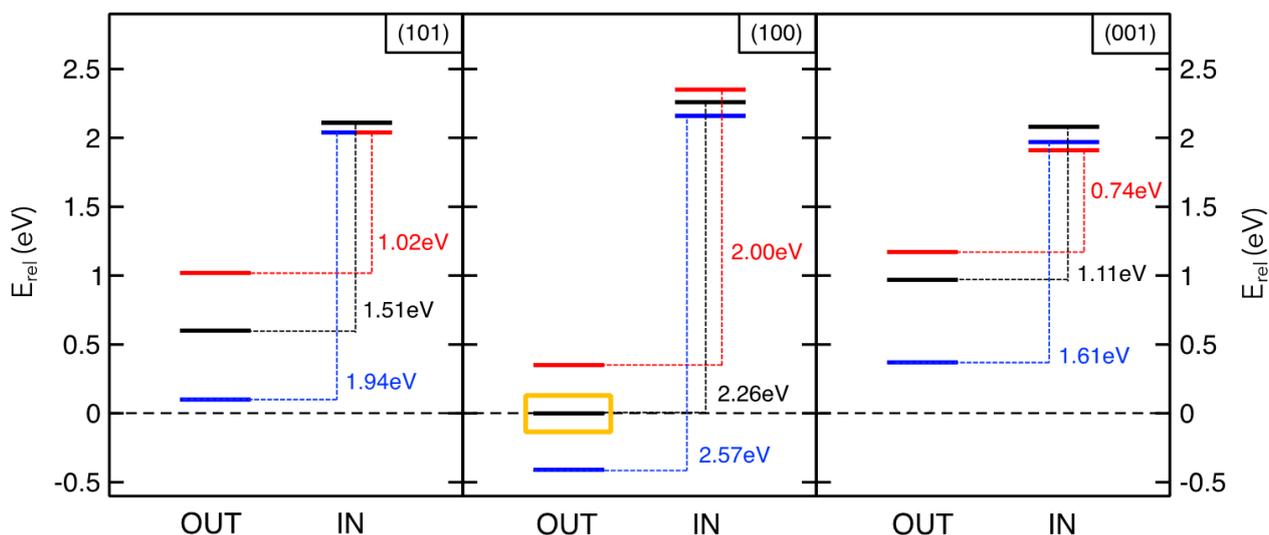
**Tabella 3** Magnetizzazione media ( $M_{\text{Ti-2L}}$ , in  $\mu_B/\text{cella}$ ) e cariche di Löwdin ( $q_{\text{Ti-2L}}$ , in  $e^-$ ) dei Ti situati nei due strati superficiali degli slab  $\text{TiO}_2$  (Ti-2L) per il sistema  $\text{Na}^{\text{OUT}}$  in assenza e presenza del campo elettrico esterno ( $|\vec{F}|$ ).

$ \vec{F} $ (Ha)	$M_{\text{Ti-2L}}(101)$	$M_{\text{Ti-2L}}(100)$	$M_{\text{Ti-2L}}(001)$	$q_{\text{Ti-2L}}(101)$	$q_{\text{Ti-2L}}(100)$	$q_{\text{Ti-2L}}(001)$
$+ 5 \times 10^3$	0.50	0.28	0.12	1.45	1.46	1.45
<b>0</b>	0.22	0.16	0.15	1.44	1.45	1.44
$- 5 \times 10^3$	0.01	0.08	0.00	1.43	1.44	1.44

Avendo precedentemente dimostrato che il modello di inserzione risulta essere più efficace nella descrizione della diversa efficienza di sodiazione delle superfici di anatasio,<sup>51</sup> abbiamo studiato gli effetti del campo anche sulle configurazioni del sodio all'interno delle tre superfici di  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Na}^{\text{IN}}$ ) (Figura 7). In questo caso, l'energetica di inserzione non varia con il campo elettrico e le modifiche strutturali derivanti sono trascurabili, probabilmente a causa di una maggiore schermatura esercitata dalle superfici. Tuttavia, a causa degli effetti del campo sulle  $E_{\text{ads}}$ , il gap IN-OUT diminuisce in presenza di un campo indiretto (vedi linee rosse e valori corrispondenti nella Figura 8). Ciò suggerisce che la polarizzazione negativa può facilitare l'inserimento di Na nelle NPs di  $\text{TiO}_2$ . L'effetto maggiore si osserva sulla superficie (001). In effetti, l'area delle finestre superficiali, così come sono state precedentemente definite e identificate come parametro strutturale chiave per la sodiazione dell'anatasio,<sup>51</sup> aumenta per effetto di un campo indiretto. Anche in presenza di un campo elettrico esterno, sono proprietà strutturali intrinseche delle superfici di anatasio a determinarne la diversa attività di sodiazione.



**Figura 7** Configurazioni  $\text{Na}^{\text{IN}}$  nelle superfici (da sinistra a destra) (101), (100) e (001) di  $\text{TiO}_2$  ottenute a livello teorico PBE+U in presenza di (dall'alto verso il basso) campo diretto, nullo e indiretto. L'intensità del campo è definita utilizzando la pendenza,  $F$  (in Hartree), del *sawtooth potential* (dall'alto verso il basso  $|\vec{F}| \times 10^3 = 5Ha, 0Ha, -5Ha$ ). Codice di colore: vedi Figura 4.



**Figura 8** Energie di inserzione e adsorbimento per gli stati  $\text{Na}^{\text{IN}}$  e  $\text{Na}^{\text{OUT}}$  all'interfaccia con le diverse superfici di  $\text{TiO}_2$  calcolate al livello di teoria PBE+U. Tutte i valori di energia,  $E_{\text{rel}}$ , sono riferiti al  $\text{Na}$ -adsorbito sulla superficie (100) in assenza del campo (riquadro giallo). Codice di colore: campo nullo (linea nera), campo diretto,  $|\vec{F}| \times 10^3 = 5 \text{ Ha}$  (linea blu) e campo indiretto,  $|\vec{F}| \times 10^3 = -5 \text{ Ha}$  (linea rossa).

Il confronto dei  $\Delta E$  risultanti rivela che è più probabile che l'inserimento di  $\text{Na}$  avvenga sulla superficie (001). Si prevede che questa terminazione sia la più attiva quando viene applicato un campo diretto o indiretto, mostrando la variazione di energia più bassa rispetto alle altre. Oltre a confermare i risultati

precedenti ( $\Delta E = E_{IN} - E_{OUT} (100) > (101) > (001)$ ), tale indagine mette in luce anche che le NP che espongono la superficie (001) sono le più efficienti sia in carica che in scarica. La polarizzazione del campo può essere quindi vista come la variazione di potenziale presente durante i cicli di carica e scarica della batteria: in particolare, la polarizzazione indiretta che favorisce l'intercalazione di Na e porta alla riduzione del sottoreticolo di Ti è rappresentativa del processo di carica, cioè la reazione di sodiazione all'interfaccia dell'elettrodo. Tali risultati descritti in questa sezione sono oggetto di un manoscritto che è attualmente in fase di preparazione.

### 3 Conclusioni

L'indagine teorica sui processi di sodiazione/desodiazione in elettrodi nanostrutturati, condotta attraverso metodi di calcolo basati su principi primi, ha consentito di approfondire alcuni aspetti determinanti per lo sviluppo ed il design di materiali efficienti da proporre per applicazioni in batterie a ioni sodio. Da un lato, la comprensione a livello atomistico dei meccanismi redox dell'ossigeno che avvengono durante la desodiazione di Fe- e Ru-NNMO chiarisce che il drogaggio con Fe e Ru comporta l'effettivo aumento della forza di legame TM-O, con conseguente inibizione del rilascio di O<sub>2</sub> ma pur sempre attivazione di una chimica redox anionica attraverso la formazione di specie superossido. D'altra parte, è stato evidenziato come la presenza di un campo elettrico esterno possa influenzare il processo di inserzione di Na<sup>+</sup> all'anodo di TiO<sub>2</sub> anatasio. La polarizzazione del campo può essere direttamente correlata ai processi di carica/scarica dell'elettrodo: campi indiretti che favoriscono i processi di riduzione degli atomi di Ti e la sodiazione delle superfici esposte possono quindi essere associati alla fase di carica dell'elettrodo negativo. Anche in presenza di campi elettrici, la superficie (001) risulta essere la più attiva sia in carica che in scarica. 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, anche in condizioni *in operando*, ovvero in presenza di campi elettrici esterni.

### 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), 928–935.
- (2) Hwang, J. Y.; Myung, S. T.; Sun, Y. K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (12), 3529–3614.
- (3) 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.
- (4) 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.
- (5) Zhang, Y.; Zhang, R.; Huang, Y. Air-Stable Na<sub>x</sub>TMO<sub>2</sub> Cathodes for Sodium Storage. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 335.
- (6) 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.
- (7) Wang, Q.; Mariyappan, S.; Rousse, 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**.
- (8) 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.
- (9) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136* (3B), B864–B871.
- (10) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138.
- (11) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (12) 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.
- (13) 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.
- (14) Finazzi, E.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Selloni, A. Excess Electron States in Reduced Bulk Anatase TiO<sub>2</sub>: Comparison of Standard GGA, GGA+U, and Hybrid DFT Calculations. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129* (15), 154113.
- (15) 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.
- (16) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (18), 8207–8215.
- (17) 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.
- (18) 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.
- (19) 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.
- (20) 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.
- (21) Giannozzi, P.; Barone, P.; Bonfà, P.; Buongiorno Nardelli, M.; Corso, G.; Gironcoli, S.; Lagasta, M.; Marzari, N.; Morone, V.; Nádler, J.; Orlandi, M.; Paolini, S.; Piaroli, F.; Regolin, L.; Rocca, M.; Scuderi, V.; Schreyer, J.; Sturla, S.; Valentini, G.; Baroni, S.; Bernasconi, M.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; de Gironcoli, S.; Delugas, P.; Ferrarini, F.; Ferrarini, F.; Ferretti, A.; Marzari, N.; Timrov, I.; Urru, A.; Baroni, S. Quantum ESPRESSO toward the Exascale. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (15), 154105.
- (22) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (3), 1758–1775.
- (23) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (24), 17953–17979.
- (24) A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. B. Special Quasirandom Structure. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65* (3), 353–356.
- (25) Van de Walle, A.; Asta, M.; Ceder, G. The Alloy Theoretic Automated Toolkit: A User Guide. *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **2002**, *26* (4), 539–553.
- (26) Resta, R.; Kunc, K. Self-Consistent Theory of Electronic States and Dielectric Response in Semiconductors. *Phys. Rev. B* **1986**, *34* (10), 7146–7157.
- (27) 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.
- (28) Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Phys. B+C* **1980**, *99* (1), 81–85.
- (29) 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-Na<sub>2/3</sub>Fe<sub>2/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Polymorphs. *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7* (1), 1601477.
- (30) Talaie, E.; Duffort, V.; Smith, H. L.; Fultz, B.; Nazar, L. F. Structure of the High Voltage Phase of Layered P2-Na<sub>2/3-z</sub>[Mn<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> and the Positive Effect of Ni Substitution on Its Stability. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (8), 2512–2523.
- (31) 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.

- (32) 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.
- (33) 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  $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$  Cathode Material for Na-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (13), 4835–4845.
- (34) Massaro, A.; Muñoz-García, A. B.; Proini, P. P.; Gerbaldi, C.; Pavone, M. Unveiling Oxygen Redox Activity in P2-Type  $\text{Na}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$  High-Energy Cathode for Na-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (7), 2470–2480.
- (35) Zhang, Y.; Wu, M.; Ma, J.; Wei, G.; Ling, Y.; Zhang, R.; Huang, Y. Revisiting the  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  Cathode: Oxygen Redox Chemistry and Oxygen Release Suppression. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6* (2), 232–240.
- (36) Yu, Y.; Karayaylali, P.; Sokaras, D.; Giordano, L.; Kou, R.; Sun, C.-J.; Maglia, F.; Jung, R.; Gittleson, F. S.; Shao-Horn, Y. Towards Controlling the Reversibility of Anionic Redox in Transition Metal Oxides for High-Energy Li-Ion Positive Electrodes. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14* (4), 2322–2334.
- (37) Hashem, A. M.; Ghany, A. E. A.; Indris, S.; Ehrenberg, H.; Mauger, A.; Julien, C. M. Anatase  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles for Lithium-Ion Batteries. *Ionics (Kiel)*. **2018**, *24*, 2925–2934.
- (38) Liu, Y.; Yang, Y. Recent Progress of  $\text{TiO}_2$ -Based Anodes for Li Ion Batteries. *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, 1–15.
- (39) Song, T.; Paik, U.  $\text{TiO}_2$  as an Active or Supplemental Material for Lithium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (1), 14–31.
- (40) Madian, M.; Eychmüller, A.; Giebeler, L. Current Advances in  $\text{TiO}_2$ -Based Nanostructure Electrodes for High Performance Lithium Ion Batteries. *Batteries* **2018**, *4* (1), 7.
- (41) Xu, Y.; Memarzadeh Lotfabad, E.; Wang, H.; Farbod, B.; Xu, Z.; Kohandehghan, A.; Mitlin, D. Nanocrystalline Anatase  $\text{TiO}_2$ : A New Anode Material for Rechargeable Sodium Ion Batteries. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (79), 8973–8975.
- (42) Liu, Y.; Zhao, F.; Li, J.; Li, Y.; McLeod, J. A.; Liu, L. Influence of Crystal Phase on  $\text{TiO}_2$  Nanowire Anodes in Sodium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (37), 20005–20013.
- (43) Tahir, M. N.; Oschmann, B.; Buchholz, D.; Dou, X.; Lieberwirth, I.; Panthöfer, M.; Tremel, W.; Zentel, R.; Passerini, S. Extraordinary Performance of Carbon-Coated Anatase  $\text{TiO}_2$  as Sodium-Ion Anode. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (4), 1–9.
- (44) 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  $\text{TiO}_2$  Nanotubes for Na-Ion Batteries. *ACS Omega* **2018**, *3* (7), 8440–8450.
- (45) Xiong, H.; D. Slater, M.; Balasubramanian, M.; S. Johnson, C.; Rajh, T. Amorphous  $\text{TiO}_2$  Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (20), 2560–2565.
- (46) Maça, R. R.; Cíntora Juárez, D.; Castillo Rodríguez, M.; Etacheri, V. Nanointerface-Driven Pseudocapacitance Tuning of  $\text{TiO}_2$  Nanosheet Anodes for High-Rate, Ultralong-Life and Enhanced Capacity Sodium-Ion Batteries. *Chem. Eng. J.* **2020**, *391*, 123598.
- (47) Ling, L.; Bai, Y.; Li, Y.; Ni, Q.; Wang, Z.; Wu, F.; Wu, C. Quick Activation of Nanoporous Anatase  $\text{TiO}_2$  as High-Rate and Durable Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. & Interfaces* **2017**, *9* (45), 39432–39440.
- (48) Zhang, G.; Chu, C.; Yang, J.; Tung, C.-H.; Wang, Y. Preparation of Porous  $\text{TiO}_2$  from an Iso-Polyoxotitanate Cluster for Rechargeable Sodium-Ion Batteries with High Performance. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (12), 7025–7032.
- (49) 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  $\text{TiO}_2$  Nanotube Arrays: Amorphous versus Anatase  $\text{TiO}_2$ . *Nano Res.* **2017**, *10* (8), 2891–2903.
- (50) Longoni, G.; Pena Cabrera, R. L.; Polizzi, S.; D’Arienzo, M.; Mari, C. M.; Cui, Y.; Ruffo, R. Shape-Controlled  $\text{TiO}_2$  Nanocrystals for Na-Ion Battery Electrodes: The Role of Different Exposed Crystal Facets on the Electrochemical Properties. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 992–1000.

- (51) Massaro, A.; Muñoz-García, A. B.; Maddalena, P.; Bella, F.; Meligrana, G.; Gerbaldi, C.; Pavone, M. First-Principles Study of Na Insertion at TiO<sub>2</sub> Anatase Surfaces: New Hints for Na-Ion Battery Design. *Nanoscale Adv.* **2020**, *2* (7), 2745–2751.
- (52) Huang, J. P.; Yuan, D. D.; Zhang, H. Z.; Cao, Y. L.; Li, G. R.; Yang, H. X.; Gao, X. P. Electrochemical Sodium Storage of TiO<sub>2</sub>(B) Nanotubes for Sodium Ion Batteries. *RSC Adv.* **2013**, *3* (31), 12593–12597.
- (53) Kim, K.-T.; Ali, G.; Chung, K. Y.; Yoon, C. S.; Yashiro, H.; Sun, Y.-K.; Lu, J.; Amine, K.; Myung, S.-T. Anatase Titania Nanorods as an Intercalation Anode Material for Rechargeable Sodium Batteries. *Nano Lett.* **2014**, *14* (2), 416–422.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

LIB	Li Ion Battery
NIB	Na Ion Battery
NNMO	Na <sub>x</sub> Ni <sub>0.25</sub> Mn <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>
PDF	Pair Distribution Function
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
SQS	Special Quasi-random structure
ATAT	Alloy-Theoretic Automated Toolkit
PDOS	Projected Density of states