

# Ricerca di Sistema elettrico



Valutazione del codoping con Ni e Fe del materiale catodico  
 $P2\text{-NaMnO}_2$

Domenico Corona, Francesco Buonocore, Massimo Celino, e Olivia Pulci

## Valutazione del codoping con Ni e Fe del materiale catodico P2-NaMnO<sub>2</sub>

D. Corona<sup>1</sup>, F. Buonocore<sup>2</sup>, M. Celino<sup>2</sup>, e O. Pulci<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Via della Ricerca Scientifica 1, 00133 Roma, Italia

<sup>2</sup>Dipartimento Tecnologie Energetiche e Fonti Rinnovabili (TERIN), ENEA, Centro Ricerche Casaccia, 00123 Roma, Italia.

Giugno 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Tema di ricerca 1.2 - Progetto integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico

Linea di attività: LA 1.20: Calcoli teorici da principi primi su materiali elettrochimici innovativi

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile Linea di Attività: Olivia Pulci, Università degli Studi di Roma Tor Vergata - Dipartimento di Fisica [UNIRM2 DIF PL]

Mese inizio previsto: 18

Mese inizio effettivo: 18

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
2	Risultati ottenuti .....	4
3	Prodotti attesi.....	5
4	Prodotti ottenuti .....	5
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	5
6	Sintesi delle attività svolte .....	5
7	Dettaglio delle attività svolte .....	5
7.1	Introduzione .....	5
7.2	Framework teorico e computazionale .....	6
7.3	Codoping sostituzionale con Ni e Fe.....	8
7.4	Codoping sostituzionale con Li e Mg .....	9
7.5	Potenziamenti di intercalazione del sodio.....	9
7.6	Diffusione del sodio in Cl-NEB.....	11
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte .....	11
9	Publicazioni scientifiche.....	11
10	Eventi di disseminazione .....	12

## Indice delle figure

Figura 1 – Struttura cristallina di $P2-Na_xFe_{0.17}Ni_{0.33}Mn_{0.5}O_2$ .....	8
Figura 2 – Struttura cristallina di $P2-Na_xLi_{0.17}Mg_{0.17}Mn_{0.66}O_2$ .....	9
Figura 3 – Trend dei potenziali di intercalazione del sodio .....	10
Figura 4 – Barriere energetiche di diffusione del sodio .....	11

## Indice delle tabelle

Tabella 1 – Proprietà strutturali ed elettroniche di $P2-Na_xFe_{0.17}Ni_{0.33}Mn_{0.5}O_2$ .....	8
Tabella 2 – Proprietà strutturali ed elettroniche di $P2-Na_xLi_{0.17}Mg_{0.17}Mn_{0.66}O_2$ .....	9

## 1 Risultati attesi

Gli obiettivi di questa attività sono stati:

- Valutazione dell'effetto del drogaggio di un materiale catodico a stechiometria ed orientazione nota, come la fase P2 del  $\text{NaMnO}_2$ , e indagini del codoping ottenuto con la sostituzione di due atomi di Mn con Ni e Fe;
- Calcoli ab initio basati sulla Density Functional Theory (DFT) per determinare l'energia totale del sistema e stima del potenziale di intercalazione dello ione sodio;
- Struttura a bande del materiale drogato con un livello di teoria GGA+U, in cui il parametro  $U$  di Hubbard viene trovato in modo autoconsistente, in modo da predire se la struttura così ottenuta migliora il trasferimento ionico ed elettronico attraverso la manganite;
- Indagine di un codoping alternativo avuto con la sostituzione di due atomi di Mn con Li e Mg;
- Effetto del drogaggio sul meccanismo di diffusione attraverso il metodo climbing-image Nudged Elastic Band (CI-NEB) per valutare, sulla base di calcoli DFT, le barriere energetiche lungo il percorso energetico tra diversi stati vicino al drogante.

*Indicatori quantitativi:* Calcolo della tensione di funzionamento di batterie con drogaggio Fe, Ni, Li e Mg. Valutazione delle barriere energetiche nella diffusione del Na, al variare degli atomi droganti.

## 2 Risultati ottenuti

- Valori dei parametri di Hubbard  $U$  auto-consistenti ( $U_{sc}$ ) rispetto alla matrice di occupazione degli orbitali  $3d$  per i metalli di transizione (Mn, Ni, Fe) presenti nelle stechiometrie in studio.
- Valutazione al livello di teoria GGA+ $U_{sc}$  dell'effetto del codoping con metalli della prima serie di transizione (Ni, Fe) o metalli alcalini/alcalino-terrosi (Li, Mg) nella sostituzione parziale degli atomi di Mn, al fine di comprendere il ruolo del drogaggio su: (1) lo stato di ossidazione delle specie redox presenti nei materiali catodici ( $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  per  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ;  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  per  $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ ); (2) la struttura a bande elettronica ed il valore della gap elettronica (0.5 eV per  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ; 0.7 eV per  $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ ).
- Calcolo del potenziale di intercalazione del sodio (3.5 V per  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ; 3.9 V per  $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ ) ed il confronto delle sue barriere di diffusione dal sito edge-share ( $\text{Na}_e$ ) al sito face-share ( $\text{Na}_f$ ) per i due tipi di codoping (barriera più bassa di 0.07 eV per  $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ ).

I risultati di questa attività potrebbero generare importanti vantaggi in diversi ambiti. Sul piano della sostenibilità, l'impiego di un materiale come il magnesio potrebbe contribuire a ridurre significativamente l'impatto ambientale delle batterie. In termini di sicurezza, le batterie al sodio garantiscono una maggiore affidabilità rispetto a quelle al litio, diminuendo il rischio di incendi o esplosioni. Inoltre, l'efficienza energetica potrebbe essere migliorata grazie all'elevato potenziale di cella ottenuto sostituendo il manganese con litio e magnesio, incrementando così le prestazioni delle batterie agli ioni di sodio. Questi progressi apporterebbero benefici sia al sistema elettrico nazionale sia agli utenti finali.

### 3 Prodotti attesi

Non sono stati previsti prodotti hardware/software per la LA.

### 4 Prodotti ottenuti

Non sono stati previsti prodotti hardware/software per la LA.

### 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si riporta alcun tipo di scostamento tra le attività ed i risultati proposti e quelli ottenuti. Tuttavia, sono state riscontrate severe criticità computazionali nei rilassamenti strutturali al livello di teoria GGA+ $U_{sc}$  e nell'ottenimento delle barriere di diffusione del sodio con il metodo climbing-image Nudged Elastic Band (CI-NEB), principalmente concernenti la pesantezza dei calcoli e la necessità intensiva di tempo macchina su supercomputers con GPUs ed alta parallelizzazione.

### 6 Sintesi delle attività svolte

La nostra linea di attività si è concentrata sul codoping sostituzionale di P2- $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  con Ni e Fe ( $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ), e poi con Li e Mg ( $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ ) per  $x = 0, 1$ . Lo studio si basa sulla teoria del funzionale della densità (DFT) con funzionali estesi alle interazioni di Hubbard  $U$  on-site, che consentono di modellare accuratamente le proprietà derivanti dalla natura fortemente correlata degli stati  $3d$  dei metalli di transizione in questi sistemi lamellari. I parametri di Hubbard  $U$  on-site sono calcolati interamente da primi principi. Riportiamo valori dei potenziali di intercalazione calcolati in buon accordo con le misure sperimentali. Inoltre, i percorsi di diffusione del sodio sono stati analizzati attraverso calcoli con il metodo climbing-image Nudged Elastic Band (CI-NEB), chiarendo le energie di attivazione e i meccanismi di diffusione.

### 7 Dettaglio delle attività svolte

#### 7.1 Introduzione

La crescente scarsità e il continuo aumento del costo del litio, unitamente alle preoccupazioni geopolitiche legate alle sue catene di approvvigionamento, rappresentano sfide significative per la scalabilità a lungo termine delle batterie agli ioni di litio (LIBs). Di conseguenza, le batterie agli ioni di sodio (SIBs) sono emerse come un'alternativa promettente grazie alla naturale abbondanza, al basso costo e alla grande disponibilità del sodio [1]. Le batterie agli ioni di sodio condividono principi operativi simili a quelli delle LIBs, rendendole particolarmente attraenti per applicazioni su larga scala, come lo stoccaggio di energia per le reti elettriche, dove l'efficienza economica è di fondamentale importanza. Tuttavia, lo sviluppo di materiali catodici stabili ed efficienti per le batterie agli ioni di sodio (SIBs) rappresenta ancora un ostacolo cruciale.

Gli ossidi stratificati di metalli di transizione (LTMOs), rispetto ad altri materiali catodici come i composti polianionici (ad esempio fosfati e solfati) e gli analoghi del blu di Prussia, hanno suscitato un notevole interesse grazie alla loro combinazione unica di flessibilità strutturale, elevata capacità specifica, proprietà elettrochimiche modulabili e sintesi scalabile [2]. La struttura cristallina degli LTMOs è in grado di ospitare diverse concentrazioni di sodio, mantenendo un'espansione volumetrica relativamente contenuta, il che contribuisce ad una maggiore stabilità durante i cicli di carica e scarica. Inoltre, la presenza di più siti di metalli di transizione (TM) favorisce un elevato grado di attività redox, permettendo un incremento della densità energetica rispetto ad altri materiali catodici.

Tra gli LTMOs, questo studio si concentra sulle manganiti di sodio, questi sistemi, caratterizzati da una stechiometria variabile  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ , sono stati oggetto di ampie indagini e classificati in due fasi principali: P2 e O3. Per la struttura di tipo P2, la diffusione degli ioni sodio tra siti prismatici adiacenti è migliore; tuttavia, il suo basso contenuto di sodio comporta una capacità iniziale ridotta ed una transizione di fase irreversibile da P2 a O2 con un significativo cambiamento volumetrico ad elevati potenziali, danneggiando la struttura del materiale catodico e limitandone l'applicazione nelle celle complete.

Per questo motivo, è stato tentato il drogaggio degli strati di  $\text{TMO}_2$  per migliorare le proprietà fisico-chimiche dei composti a base P2- $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ . Un approccio comune di drogaggio prevede la sostituzione parziale del Mn con altri metalli di transizione [3]. L'obiettivo di questo studio è analizzare le proprietà strutturali ed elettroniche dei cristalli di tipo P2 generati sostituendo alcuni atomi di Mn con Ni e Fe ( $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ) o con Li e Mg ( $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ ). I calcoli sono stati condotti con il metodo DFT+ $U$  basato sul modello di Hubbard, ampiamente utilizzato per lo studio di sistemi con elettroni di valenza fortemente correlati.

Successivamente, è stato stimato il potenziale di intercalazione del sodio e con il metodo climbing-image Nudged Elastic Band (CI-NEB) [4] sono state calcolate le sue barriere di diffusione dal sito edge-share ( $\text{Na}_e$ ) al sito face-share ( $\text{Na}_f$ ) per entrambi i sistemi oggetto di studio. Ogni calcolo è stato eseguito utilizzando l'approccio DFT+ $U$ , con i parametri di Hubbard  $U$  calcolati in modo auto-consistente rispetto alla matrice di occupazione degli orbitali  $3d$  per ogni stechiometria.

## 7.2 Framework teorico e computazionale

Il framework teorico su cui si basa questo studio è il metodo DFT+ $U$  nella sua formulazione rotazionalmente invariante, introdotta da Dudarev et al. [5] e basata sul modello di Hubbard contenente l'interazione elettronica locale ( $U$ ), con i parametri di Hubbard determinati in modo auto-consistente a partire dai primi principi utilizzando l'approccio della risposta lineare (LRA) proposto da Cococcioni et al. [6]. Il funzionale dell'energia totale è definito come:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U = E_{DFT} + \frac{1}{2} \sum_{I,\sigma} U^I \text{Tr}[(\mathbf{1} - \mathbf{n}^{I\sigma})\mathbf{n}^{I\sigma}], \quad (1)$$

in cui  $E_{DFT}$  rappresenta l'energia totale di Kohn-Sham calcolata tramite un funzionale di scambio-correlazione approssimato,  $E_U$  è un termine correttivo di energia di Hubbard che comprende la somma sull'indice del sito atomico  $I$  e sull'indice di spin  $\sigma$ , e il parametro efficace di Hubbard  $U^I$ , definito come la differenza tra la repulsione coulombiana mediata sfericamente sul sito e lo scambio di Hund sul sito  $J^I$ . Nell'Eq. (1) la traccia "Tr" opera sulle matrici di

occupazione  $\mathbf{n}^{I\sigma}$  del manifold localizzato di Hubbard, le quali sono collegate alle occupazioni atomiche  $n^I$ . È possibile riscrivere l'energia totale come funzione delle occupazioni atomiche:

$$\bar{E}(\{n^I\}) = E(\{\lambda^I\}) - \sum_I \lambda^I n^I. \quad (2)$$

Di conseguenza, le derivate seconde di  $\bar{E}(\{n^I\})$  rispetto a  $n^I$  forniscono la matrice di risposta  $\chi$  al cambiamento del potenziale locale, scelto per perturbare in modo neutrale lo stato fondamentale del sistema:

$$\frac{d^2 \bar{E}}{d(n^I)^2} = -\frac{d\lambda^I}{dn^I} = -(\chi^{-1})_{II}. \quad (3)$$

Dalla teoria della risposta lineare, il parametro di Hubbard efficace  $U$  è espresso come la differenza tra l'inverso della matrice di risposta ottenuta in modo autoconsistente ed il suo analogo non interagente, risultando:

$$U^I = (\chi_0^{-1} - \chi^{-1})_{II}. \quad (4)$$

Le matrici di suscettività non schermata  $\chi_0$  e schermata  $\chi$  quantificano la risposta delle occupazioni atomiche ad una variazione del potenziale applicato ai singoli manifold di Hubbard associati ad un atomo specifico.

I calcoli sono stati effettuati sul cluster di calcolo CRESC06 della infrastruttura ENEAGRID di ENEA con il codice ad onde piane `Quantum ESPRESSO` [7].

[1] Delmas, Claude. "Sodium and sodium-ion batteries: 50 years of research." *Advanced Energy Materials* 8.17 (2018): 1703137.

[2] Wang, Peng-Fei, et al. "Layered oxide cathodes for sodium-ion batteries: phase transition, air stability, and performance." *Advanced Energy Materials* 8.8 (2018): 1701912.

[3] Luong, Huu Duc, et al. "Understanding doping effects on P2  $\text{Na}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (M= Li, Mg, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni) cathode materials for Na-ion batteries." *Physical Review Materials* 6.1(2022): 015802.

[4] Henkelman, Graeme, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths." *The Journal of Chemical Physics* 113.22 (2000): 9901-9904.

[5] Dudarev, Sergei L., et al. "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study." *Physical Review B* 57.3 (1998): 1505.

[6] Cococcioni, Matteo, and Stefano De Gironcoli. "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+ U method." *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* 71.3 (2005): 035105.

[7] Giannozzi, Paolo, et al. "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials." *Journal of physics: Condensed matter* 21.39 (2009): 395502.

### 7.3 Codoping sostituzionale con Ni e Fe

È stato preso come modello preliminare la fase P2 del  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$ . La struttura è costituita da otto layers esagonali sovrapposti e la cella unitaria è di solo otto atomi. Tuttavia, per permettere al sistema di rompere la simmetria, è stata scelta una cella di 24 atomi. Il cristallo del materiale catodico  $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  è stato costruito a partire dalla supercella del cristallo base sostituendo tre atomi di Mn con due atomi di Ni ed uno di Fe, così da ottenere la geometria mostrata in Figura 1, con i parametri geometrici riportati in Tabella 1. Il sistema risulta essere ferromagnetico nel suo stato fondamentale. I valori di  $U_{sc}$  per il Mn, Ni e Fe calcolati in teoria della risposta lineare, sono 5.44, 7.47 e 5.61 eV, rispettivamente (Tabella 1). La distanza tra i layers dell'ossido lamellare è di 3.24 Å.

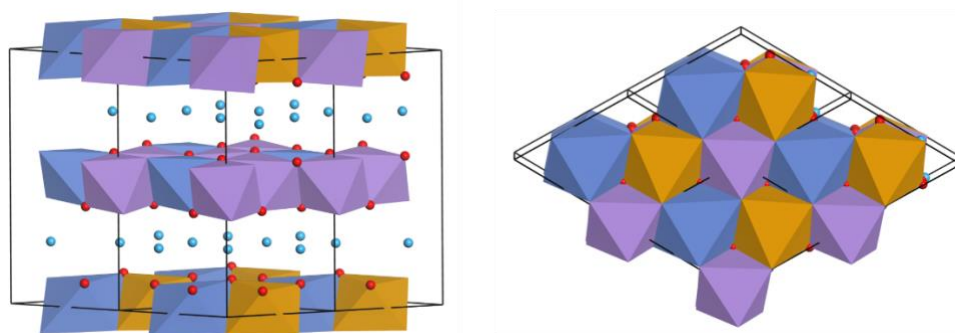


Figura 1 - Struttura cristallina di  $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ , che illustra la disposizione stratificata degli ottaedri  $\text{MnO}_6$  (viola),  $\text{FeO}_6$  (arancione) e  $\text{NiO}_6$  (blu), con gli ioni Na (azzurro chiaro) situati nei siti prismatici. La vista laterale evidenzia l'impilamento lungo l'asse c, mentre la vista dall'alto mostra la configurazione planare della rete ottaedrica dei metalli di transizione misti. Gli atomi di ossigeno sono indicati in rosso.

Dalla struttura a bande si evince che il sistema sia un semiconduttore con una gap elettronica di 0.5 eV, inoltre dall'analisi della popolazione del manifold  $3d$  e dei momenti magnetici per atomo si evince che all'interno della struttura il manganese sia presente come  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , mentre il nichel come  $\text{Ni}^{2+}$  ed il ferro come  $\text{Fe}^{3+}$ .

Struttura	$U_{sc}$ [eV]	Distanza [Å]	Energy Gap [eV]
$\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	$U(\text{Mn}) = 5.44$	$d_{\text{Na-Na}} = 3.11$	0.5
	$U(\text{Ni}) = 7.47$	$d_{\text{Na-O}} = 2.34$	
	$U(\text{Fe}) = 5.61$	$d_{\text{Mn-O}} = 2.04$	
		$d_{\text{Ni-O}} = 2.16$	
		$d_{\text{Fe-O}} = 2.11$	

Tabella 1 - Proprietà strutturali ed elettroniche di  $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ottenute ad un livello di teoria GGA-PBE+ $U_{sc}$  con i parametri di Hubbard  $U_{sc}$  calcolati in modo auto-consistente per i metalli di transizione presenti (Mn, Ni e Fe).

## 7.4 Codoping sostituzionale con Li e Mg

Il cristallo del materiale catodico  $P2\text{-Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  è stato costruito a partire dalla supercella del cristallo base sostituendo due atomi di Mn con un atomo di Li ed uno di Mg, così da ottenere la geometria mostrata in Figura 2, con i parametri geometrici riportati in Tabella 2. Il sistema risulta essere ferromagnetico nel suo stato fondamentale. Il valore di  $U_{sc}$  per il Mn, calcolati in teoria della risposta lineare è di 5.58 eV (Tabella 2). La distanza tra i layers dell'ossido lamellare è di 3.26 Å.

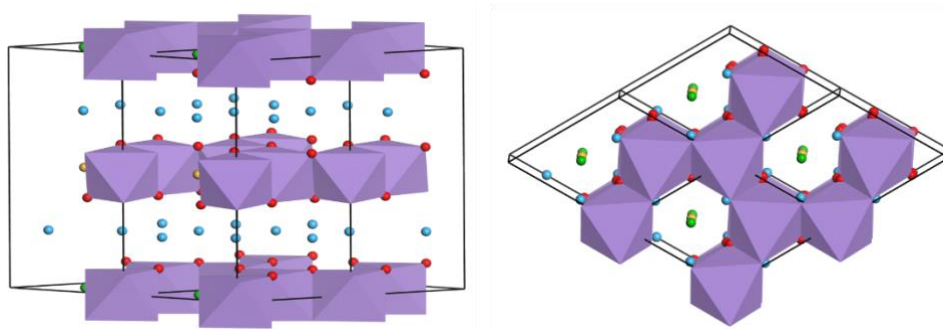


Figura 2 - Struttura cristallina di  $P2\text{-Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ , che illustra la disposizione stratificata degli ottaedri  $\text{MnO}_6$  (viola) alternati dal Li (verde) e dal Mg (giallo) con gli ioni Na (azzurro chiaro) situati nei siti prismatici. La vista laterale evidenzia l'impilamento lungo l'asse c, mentre la vista dall'alto mostra la configurazione planare della disposizione dei metalli misti. Gli atomi di ossigeno sono indicati in rosso.

Dalla struttura a bande si evince che il sistema sia un semiconduttore con una gap elettronica di 0.7 eV, inoltre dall'analisi della popolazione del manifold 3d e dei momenti magnetici per atomo si evince che all'interno della struttura il manganese sia presente come  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ .

Struttura	$U_{sc}$ [eV]	Distanza [Å]	Energy Gap [eV]
$P2\text{-Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$	$U(\text{Mn}) = 5.58$	$d_{\text{Na-Na}} = 3.03$	0.7
		$d_{\text{Na-O}} = 2.39$	
		$d_{\text{Mn-O}} = 1.99$	
		$d_{\text{Li-O}} = 2.10$	
		$d_{\text{Mg-O}} = 2.07$	

Tabella 2 - Proprietà strutturali ed elettroniche di  $P2\text{-Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  ottenute ad un livello di teoria GGA-PBE+ $U_{sc}$  con il parametro di Hubbard  $U_{sc}$  calcolato in modo auto-consistente per il Mn.

## 7.5 Potenziali di intercalazione del sodio

Il potenziale medio di intercalazione del Na viene valutato confrontando le energie totali calcolate in GGA+ $U_{sc}$  con un anodo ideale  $\text{Na}/\text{Na}^+$  tra due limiti di intercalazione ( $x_2$  e  $x_1$ ) e può essere calcolato come:

$$V(x_1, x_2) = \frac{E(\text{Na}_{x_2}\text{TMO}_2) - E(\text{Na}_{x_1}\text{TMO}_2) - E(\text{Na})(x_2 - x_1)}{(x_2 - x_1)F}, \quad (5)$$

dove  $E(\text{Na}_x\text{TMO}_2)$  rappresenta l'energia totale per unità formula dell'ossido lamellare con un contenuto di Na pari a  $x$ ,  $E(\text{Na})$  è l'energia totale per unità formula del sodio nella struttura cubica a corpo centrato (*bcc*), e  $F$  è la costante di Faraday (96500 C/mol); come in Ref. [8] si è assunto che il potenziale di intercalazione medio sia compresa tra  $x_2 = 1$  e  $x_1 = 0$ .

Per valutare l'energia totale degli ossidi in studio totalmente desodati ( $x_1 = 0$ ) è stato necessario prima ricalcolarsi i parametri di Hubbard in modo auto-consistente ( $U_{sc}$ ) per gli stessi metalli di transizione delle strutture sodiate, e poi ottimizzare geometricamente. Il potenziale di intercalazione medio del sodio stimato per P2- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  è di 3.5 V e quello per P2- $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  è di 3.9 V, entrambi più alti di quello della struttura pristina P2- $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ed in accordo con i valori sperimentali in Ref. [9, 10].

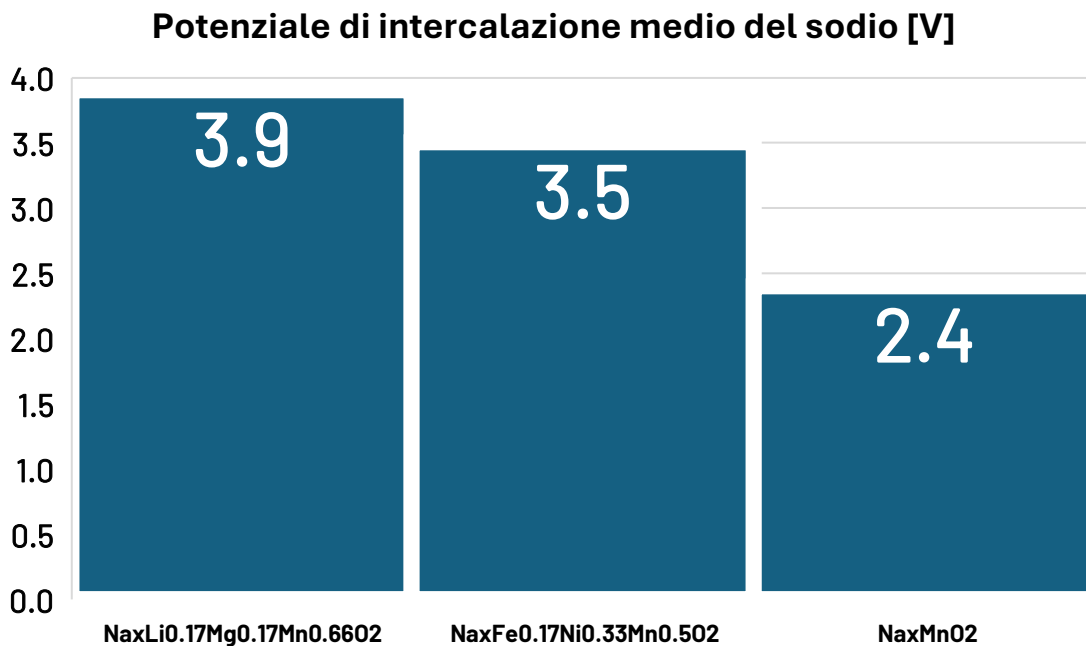


Figura 3 – Trend dei potenziali di intercalazione del sodio calcolati al livello di teoria GGA+ $U_{sc}$  per le strutture P2- $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  e  $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  in riferimento al valore ottenuto per la manganite pristina.

[8] Aydinol, M. K., et al. "Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides." *Physical Review B* 56.3 (1997): 1354.

[9] Yang, Qiong, et al. "Advanced P2- $\text{Na}_2/3\text{Ni}1/3\text{Mn}7/12\text{Fe}1/12\text{O}_2$  cathode material with suppressed P2-O2 phase transition toward high-performance sodium-ion battery." *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.40 (2018): 34272-34282.

[10] Cho, Man-Jae, et al. "Theoretical and Experimental Optimization of P2-Type Sodium-Ion Battery Cathodes via Li, Mg, and Ni Co-Doping: A Path to Enhanced Capacity and Stability." *Advanced Energy Materials*: 2405112.

## 7.6 Diffusione del sodio in CI-NEB

Il climbing-image Nudged Elastic Band (CI-NEB) è una modifica del metodo NEB utilizzata per individuare il percorso del sodio che connette il suo sito edge-share ( $\text{Na}_e$ ) al suo sito face-share ( $\text{Na}_f$ ) con il massimo peso statistico e la corrispondente barriera energetica. Questo studio si è focalizzato sul percorso energetico minimo (MEP) per il sodio, determinato costruendo un insieme di cinque immagini del sistema, tra il sito iniziale e quello finale, con l'aggiunta di un potenziale armonico tra le immagini per garantire la continuità del percorso. Questo approccio, accoppiato ai calcoli di struttura elettronica fatti in  $\text{GGA}+U_{sc}$  ha permesso di suggerire il più probabile meccanismo diffusivo del sodio tra il sito  $\text{Na}_e$  e quello  $\text{Na}_f$  e di stimarne la corrispondente barriera nell'energia di attivazione del processo per entrambi i casi di doping sostituzionale esplorati. Come si evince dalla Figura 4 la barriera energetica legata alla diffusione del sodio nella struttura  $\text{P2-Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  è sensibilmente minore rispetto a quella della struttura  $\text{P2-Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  e notevolmente inferiore rispetto a quella della manganite pristina  $\text{P2-Na}_x\text{MnO}_2$ .

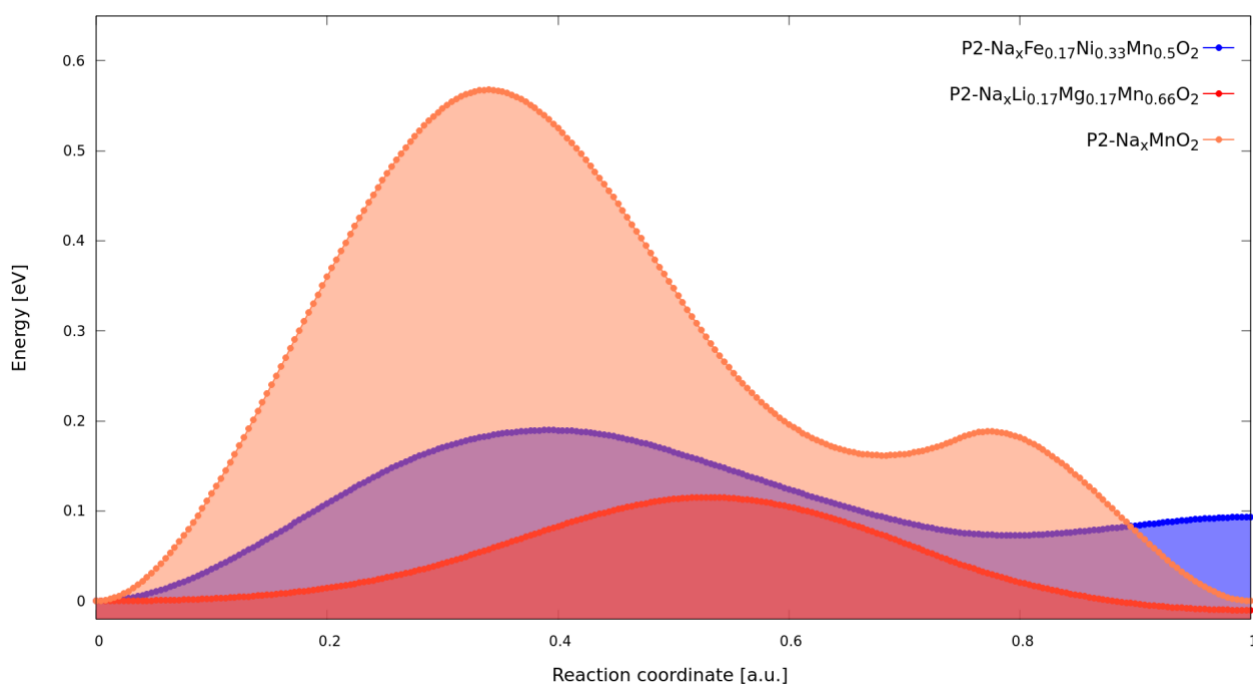


Figura 4 – Barriere energetiche corrispondenti alla diffusione del sodio dal sito edge-share ( $\text{Na}_e$ ) al sito face-share ( $\text{Na}_f$ ) nelle strutture  $\text{Na}_x\text{Fe}_{0.17}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  e  $\text{Na}_x\text{Li}_{0.17}\text{Mg}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$  in riferimento al valore ottenuto per la manganite pristina.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Le presenti attività non hanno richiesto ulteriori contratti di consulenza.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

“Self-consistent DFT+*U* insight on electronic properties, intercalation voltages and sodium diffusion mechanisms of manganite Na-ion cathode materials”

Domenico Corona, Francesco Buonocore, Friedhelm Bechstedt, Adriano Mosca Conte and Olivia Pulci (in preparazione)

## 10 Eventi di disseminazione

**Nanoinnovation Conference and Exhibition 2024** (9 - 13 settembre 2024, Roma) organizzata da Nanotaly Association and Italian Association for Industrial Research (AIRI). Presentazione orale del Dott. Domenico Corona su invito. Titolo: “Doped manganites as cathodes for Sodium-Ion Batteries: a self-consistent DFT+*U* study”

**International School of Solid State Physics - 88thWorkshop** (6 - 12 luglio 2024, Erice) organizzata dall'Ettore Majorana Foundation and Centre for Scientific Culture (EMFCSC). Presentazione orale del Dott. Domenico Corona. Titolo: “Self-consistent Hubbard parameters in doped Layered Transition-Metal Oxides for Sodium-Ion Batteries”

**ETSF Young Researchers' Meeting 2024** (27 - 31 maggio 2024, Toulouse (FR)) organizzata dall'European Theoretical Spectroscopy Facility (ETSF). Presentazione orale del Dott. Domenico Corona. Titolo: “Self-consistent Hubbard parameters in doped Layered Transition-Metal Oxides for Sodium-Ion Batteries”