



**MISSION  
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

**POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per  
l'Energia**

Modelli periodici di materiali catodici  
basati su ossidi metallici e definizione del  
protocollo di calcolo ab-initio delle  
proprietà dei materiali catodici degli  
accumulatori

Francesco Buonocore, Roberto Grena, Simone Giuseppe, Massimo Celino



MODELLI PERIODICI DI MATERIALI CATODICI BASATI SU OSSIDI METALLICI E DEFINIZIONE DEL PROTOCOLLO DI CALCOLO AB-INITIO DELLE PROPRIETÀ DEI MATERIALI CATODICI DEGLI ACCUMULATORI

Francesco Buonocore (ENEA), Roberto Grena (ENEA), Simone Giusepponi (ENEA), Massimo Celino (ENEA)

Maggio 2022

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Mission Innovation 2021-2024 - I annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia

Work package: IEMAP: Italian Energy Materials Acceleration Platform

Linea di attività: Predisposizione di modelli periodici e codici per accumulatori

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Francesco Buonocore, ENEA

## Indice

1	SOMMARIO.....	4
2	INTRODUZIONE.....	5
3	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	6
3.1	METODI.....	6
4	RISULTATI PER I METALLI DI TRANSIZIONE PURI .....	8
4.1	VALUTAZIONE DEI FUNZIONALI SCAMBIO-CORRELAZIONE .....	10
4.2	WORKCHAIN DI CALCOLO PER MATERIALI CATODICI.....	11
5	IMPLEMENTAZIONE .....	13
6	CONCLUSIONI .....	14
7	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	14
8	ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	15

## 1 Sommario

In questa attività si è definito un protocollo di calcolo da usare nella costruzione del workflow nella LA1.20.

Si è predisposto un codice per generare in automatico modelli atomici periodici di materiali catodici basati su ossidi metallici lamellari in cui sono variati l'etero-atomo drogante ed il livello di drogaggio. Il protocollo ed il codice possono essere applicati a qualunque materiale catodico per qualunque tipo di ione alcalino.

Il metodo DFT è stato usato ai fini dell'ottimizzazione geometrica della cella periodica e delle posizioni atomiche, e del calcolo delle energie totali e delle proprietà elettroniche. I potenziali di scambio e correlazione quali DFT+U o i potenziali ibridi sono valutati in modo da scegliere il metodo che consente il migliore rapporto tra accuratezza e tempi di calcolo.

È stata realizzata una workchain, o catena di workflow, con l'obiettivo di generare automaticamente delle strutture catodiche, eseguire variazioni della struttura di partenza ed il calcolo *ab-initio*, e archiviare i dati ottenuti allo scopo di scoprire la struttura ottima rispetto all'energia di formazione ed al potenziale di intercalazione.

## 2 Introduzione

Progettare materiali che abbiano determinate caratteristiche è essenziale per lo sviluppo di nuove soluzioni tecnologiche in vari settori, tra i quali l'energia e l'ambiente. Per sviluppare e progettare nuovi materiali è essenziale adottare opportune strategie computazionali, tenendo conto della complessità della sfida scientifica. I workflow automatici giocano un ruolo essenziale nello svolgere questo compito, in quanto possono fornire un insieme predefinito di parametri computazionali che consentono agli scienziati di concentrarsi più sulla parte scientifica e meno sulla impostazione ed esecuzione dei calcoli.

La sviluppo computazionale di materiali innovativi richiede la combinazione di diversi metodi per generare i modelli predittivi. Recentemente, ci sono state diverse iniziative di alto livello, come il Materials Project [1, 2], o il Centro europeo di eccellenza “Materials design at the Exascale” (MaX, [www.max-centre.eu](http://www.max-centre.eu)) che mirano alla progettazione al computer di nuovi materiali. Il calcolo di caratterizzazione dei materiali non è sufficiente di per sé, ma altri passaggi complessi sono necessari, tra cui il recupero, la preelaborazione, la trasformazione, l'analisi e la deposizione dei dati, che sono parti integranti del processo e devono essere affrontati in un flusso di lavoro scientifico, ovvero il workflow, svolto in maniera automatica. I workflow consentono agli scienziati di progettare e condurre studi senza una conoscenza approfondita del software. Inoltre, forniscono una descrizione sintetica dei dati di input, del software e degli script utilizzati e dei rispettivi parametri e impostazioni utilizzati per un progetto specifico. Di conseguenza, l'applicazione della stessa metodologia a un nuovo sistema o l'estensione della scala di una ricerca, richiedono solo una comprensione concettuale dell'argomento al fine di regolare correttamente i dati di input e i parametri che regolano l'esecuzione. È anche importante migliorare l'interoperabilità e il riutilizzo dei dati pubblicati, e ciò è reso possibile dalla adozione dei principi FAIR [3], che richiedono che i dati scientifici siano reperibili, accessibili, interoperabili e riutilizzabili. Gli schemi del flusso di lavoro forniscono uno strumento essenziale per migliorare l'interoperabilità e il riutilizzo dei dati pubblicati. Esistono già esempi in cui i dati per i materiali sono raccolti in set di dati in repository che soddisfino i principi FAIR di condivisione dei dati come NOMAD (<https://nomad-lab.eu/>) o Materials cloud (<https://www.materialscloud.org/>).

Questa LA si propone di predisporre un workflow per la generazione automatica di modelli atomistici di materiali catodici basati su ossidi metallici lamellari drogati e definire il protocollo di calcolo *ab-initio* delle energie di formazione e dei potenziali di intercalazione. In particolare, l'attività è stata dedicata alla progettazione di nuovi materiali per catodi di batterie ricaricabili a base di ioni di sodio (NIB). L'obiettivo è quello di sostituire le diffuse batterie al litio (LIB), principalmente perché la limitata disponibilità di litio (Li) rende difficile soddisfare la prevista crescita della domanda di mercato. Al contrario, il sodio (Na) è ampiamente distribuito in tutto il mondo ed è poco costoso, rendendo le NIB un'alternativa promettente per le 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 contenente necessariamente gli ioni alcalini e l'elettrolita è una soluzione contenente gli ioni alcalini.

Simile a tutti i catodi agli ioni di litio, anche i catodi agli ioni di sodio immagazzinano il sodio tramite il meccanismo di reazione di intercalazione. A causa dei loro elevati potenziali operativi e delle elevate capacità, i catodi a base di ossidi di metalli di transizione di sodio hanno ricevuto la massima attenzione. Come già accennato, il sodio è molto abbondante in natura (6° materiale più abbondante sulla Terra e facilmente

estraibile dall'acqua salata) e più sicuro del litio che è un elemento raro ed è molto reattivo all'ossigeno (le LIB possono esplodere). Sicurezza, buone prestazioni e costi inferiori, insieme al fatto che la stessa tecnologia e produzione già sviluppata per le LIB possono essere direttamente applicate alle NIB senza costi aggiuntivi, hanno suscitato un rinnovato interesse per questi sistemi.

Gli svantaggi, al momento, riguardano la densità di energia e le prestazioni del ciclo: nelle NIB la densità di energia è ancora inferiore rispetto alle LIB e la struttura geometrica può subire una distorsione Jahn Teller al momento della scarica/ricarica. Molti studi sono dedicati all'aumento della densità di energia delle NIB, studiando come migliorarne le prestazioni attraverso il miglioramento dei catodi.

In particolare,  $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$  in geometria P2 [4, 5, 6, 7] mostra un'eccellente capacità ciclica con una capacità teorica di  $173 \text{ mA h g}^{-1}$ . Inoltre,  $\text{P2-NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$  sintetizzato mediante chimica allo stato solido ha mostrato una maggiore ciclicità [8]. Per quanto riguarda la stabilità di fase, è stato dimostrato che il drogaggio stabilizza la struttura geometrica e quindi la capacità di ciclabilità [9].

Pertanto, si è lavorato sul caso d'uso del cristallo base dell'ossido metallico lamellare  $\text{NaMnO}_2$ , per il quale sono stati generati in automatico i modelli atomici periodici dei materiali drogati in cui sono variati l'etero-atomo drogante e il livello di drogaggio. In ogni caso, il workflow qui sviluppato sarà applicabile a qualunque materiale catodico per qualunque tipo di ione alcalino. Si è definito il protocollo di calcolo per il workflow automatico da usare nella LA 1.20. Il protocollo adotta il metodo *ab-initio* ai fini dell'ottimizzazione geometrica della cella periodica e delle posizioni atomiche, e del calcolo delle energie totali. A tale fine sono stati valutati i potenziali di scambio e correlazione quali DFT+U o i potenziali ibridi in modo da scegliere il metodo che consente il migliore rapporto tra accuratezza e tempi di calcolo. Si è anche predisposto un workflow automatico per il calcolo del potenziale di intercalazione.

### 3 Descrizione delle attività svolte e risultati

#### 3.1 Metodi

Il calcolo delle proprietà strutturali ed elettroniche dei sistemi target sfrutterà principalmente lo schema della teoria del funzionale della densità (DFT) [10], come implementato nell'applicazione PWscf del pacchetto Quantum ESPRESSO (QE) ([www.quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org)) [11].

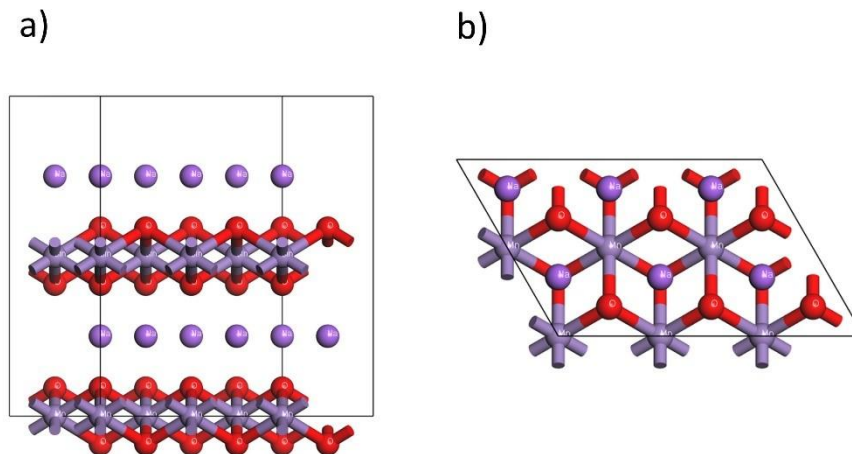
La DFT è una teoria in principio esatta per lo studio delle proprietà di stato fondamentale dei sistemi di elettroni e ioni interagenti. Il metodo è basato sulle equazioni di Kohn-Sham [12]:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \right) \psi_{i,k}^{KS}(r) = \varepsilon_{i,k}^{KS}(r) \psi_{i,k}^{KS}(r) \quad (1)$$

dove  $v_{ext}$  è il potenziale elettrone-ione, e  $v_{xc}$  è il potenziale di scambio e correlazione. Le equazioni di Kohn-Sham sono risolte in modo autoconsistente usando il software Quantum ESPRESSO [11], nel quale le funzioni d'onda sono sviluppate su un set di onde piane, vengono utilizzati pseudo-potenziali (PPs) e sono utilizzate le condizioni periodiche al contorno (PBC).

Il modello del materiale catodico base è il cristallo  $\text{NaMnO}_2$  nella fase P2, determinata tramite diffrazione a raggi X da Paulsen e coautori [13]. La struttura è costituita da 8 strati esagonali sovrapposti, come è possibile

osservare in Fig. 1. Questa struttura è stabile in un ampio intervallo di concentrazioni di atomi Na [14]. Le celle che abbiamo esaminato per i materiali catodici sono formate da 48 e 96 atomi, poiché dobbiamo introdurre l'effetto del doping con diverse concentrazioni.



**Figura 1. Modello atomistico della cella periodica del cristallo NaMnO<sub>2</sub> nella fase P2 (qui è mostrata la cella di 48 atomi) nelle visuali a) laterale, b) da sopra (le sfere di diverso colore indicano le posizioni di specie atomiche diverse: rosso: ossigeno; viola: sodio; grigio: manganese).**

Il cut-off dell'energia usato per i calcoli è 80 Ry, la mesh di punti k usata per il sampling della zona di Brillouin è 8x4x4 e 4x4x4 per la cella di 48 e 96 atomi, rispettivamente. Lo scambio e correlazione è stato approssimato con il funzionale GGA-PBE [15]. È stato usato l'approccio DFT+U per avere una migliore descrizione dello scambio e della correlazione elettronica.

Le dimensioni delle celle sono facilmente accessibili in DFT-LDA o GGA, ma diventano difficili con potenziali XC ibridi. Il punto è che questi catodi contengono metalli di transizione e ossidi, il che rende i sistemi particolarmente difficili da descrivere bene all'interno degli standard DFT-LDA o GGA. Si tratta infatti di materiali fortemente correlati e usare la migliore approssimazione per lo scambio e correlazione è necessario per calcolare accuratamente non solo la geometria e la struttura elettronica, ma anche caratteristiche importanti come i potenziali redox [16].

In letteratura sono già apparsi diversi tentativi per superare i fallimenti dei potenziali XC locali o semilocali. Un approccio si basa sul funzionale DFT+U con il parametro Hubbard U, che è determinato dall'adattamento delle strutture di banda con approcci teorici più raffinati (GW, ibridi XC o direttamente agli esperimenti), o calcolato in modo autoconsistente *ab-initio* nella teoria della risposta lineare [17]. I potenziali redox calcolati all'interno della DFT+U autoconsistente sono in ottimo accordo con gli esperimenti.

Un approccio computazionalmente più oneroso si basa sull'uso di funzionali ibridi [18] come HSE06 o PBE0, che condividono la pesantezza di GW solo per la parte di scambio, ma sono esenti dallo screening dinamico della parte di correlazione.

La comparazione tra vantaggi e svantaggi dei tre approcci GGA, DFT+U e funzionali ibridi è stato oggetto di indagine, per valutare se e quando essi saranno inseriti nel protocollo che andremo a definire.

Lo scopo del drogaggio sostituzionale è quello di aumentare la ciclabilità rendendo il materiale più stabile. L'energia di formazione è stata calcolata dalla differenza dell'energia totale del sistema nella cella e quella dei suoi costituenti, presi nella forma stabile a temperatura ambiente. Le strutture su cui è stato operato il drogaggio sostituzionale aventi energia di formazione più bassa corrispondono alle conformazioni cristalline più stabili. Abbiamo considerato il caso di esempio in cui  $n_{Ni}$  atomi di Nickel e  $n_{Ti}$  atomi di Titanio sono sostituiti ad un numero corrispondente di atomi di Manganese. In questo caso l'energia di formazione per atomo è stata calcolata come:

$$E_{form} = [E_{Total\ system} - n_{Mn} \cdot E_{Mn-bulk} - n_{Na} \cdot E_{Na-bulk} - n_{Ni} \cdot E_{Ni-bulk} - n_{Ti} \cdot E_{Ti-bulk} - n_O \cdot 0.5 \cdot E_{O_2}] / n_{TOT} \quad (2)$$

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.

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 [19] 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 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.

## 4 Risultati per i metalli di transizione puri

Per potere calcolare l'energia di formazione dei materiali catodici è necessario avere calcolato l'energia totale dei singoli componenti puri nello stato di materiale stabile in condizioni standard (eq. 2). Pertanto, l'energia e le caratteristiche strutturali nello stato fondamentale sono stati calcolati sia per l'ossigeno nello stato molecolare che per i seguenti metalli puri: Li, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn. Per i metalli di transizione (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn) i calcoli sono stati eseguiti sia usando il funzionale GGA che usando l'approccio DFT+U con il parametro Hubbard U, questo perché era necessario scegliere il metodo più accurato nella definizione del protocollo. Il Manganese (Mn), a differenza degli altri metalli che cristallizzano in cristalli



cubici standard (fcc e bcc) o esagonale (hex), ha richiesto uno studio più elaborato perché nello stato fondamentale cristallizza in una cella cubica semplice di 58 atomi. I metalli differenti da Mn sono usati per il drogaggio del cristallo base.

I risultati riportati nelle Tabelle 1 e 2 mostrano che i parametri strutturali sono in ottimo accordo con quelli sperimentali quando si usa il funzionale GGA, mentre appaiono evidenti deviazioni impiegando l'approccio DFT+U. Solo per Ti e Ni entrambi gli approcci sono in buono accordo con i valori sperimentali. Il disaccordo può essere spiegato con il fatto che gli pseudo-potenziali usati sono stati calcolati per i metalli senza alcun parametro che correggesse l'interazione tra gli orbitali d. Quindi la correzione contenuta nell'approccio DFT+U non è necessaria per i metalli puri, ma solo per gli ossidi dei metalli di transizione.

Pertanto, nella definizione dell'energia di formazione (eq. 2) si è scelto di usare l'energia totale dei metalli puri calcolata con il funzionale GGA.

**Tabella 1. Parametri strutturali dei metalli di transizione sperimentali e calcolati, stato magnetico (fm: ferromagnetico; afm: anti-ferromagnetico; pm: paramagnetico) ed energia totale calcolata nell'approccio GGA.**

Z	elemento	Stuttura cristallina	$a_{exp}$ (Å)	$a_{th}$ (Å)	$c/a_{exp}$	$c/a_{th}$ e	Mag.	$E_{Tot}$ (Ry/atom)
3	Li	bcc	3.49	3.4389			pm	-14.84812861
12	Mg	hex	3.21	3.1803	1.624	1.625444	pm	-126.721268
20	Ca	fcc	5.58	5.5202			pm	-75.07386497
23	V	bcc	3.02	2.9954			pm	-145.5483531
24	Cr	bcc	2.88	2.8749			afm	-174.9949242
26	Fe	bcc	2.87	2.8408			fm	-247.8270237
29	Cu	fcc	3.61	3.6417			pm	-122.744752
30	Zn	hex	2.66	2.7458	1.856	1.651832	pm	-148.3405549
28	Ni	fcc	3.524	3.5235			fm	-100.578062
22	Ti	hex	2.936	2.9429	1.583541	1.580516	pm	-119.7414189
25	Mn	sc 58 atoms	8.865	-			pm	-213.8424315

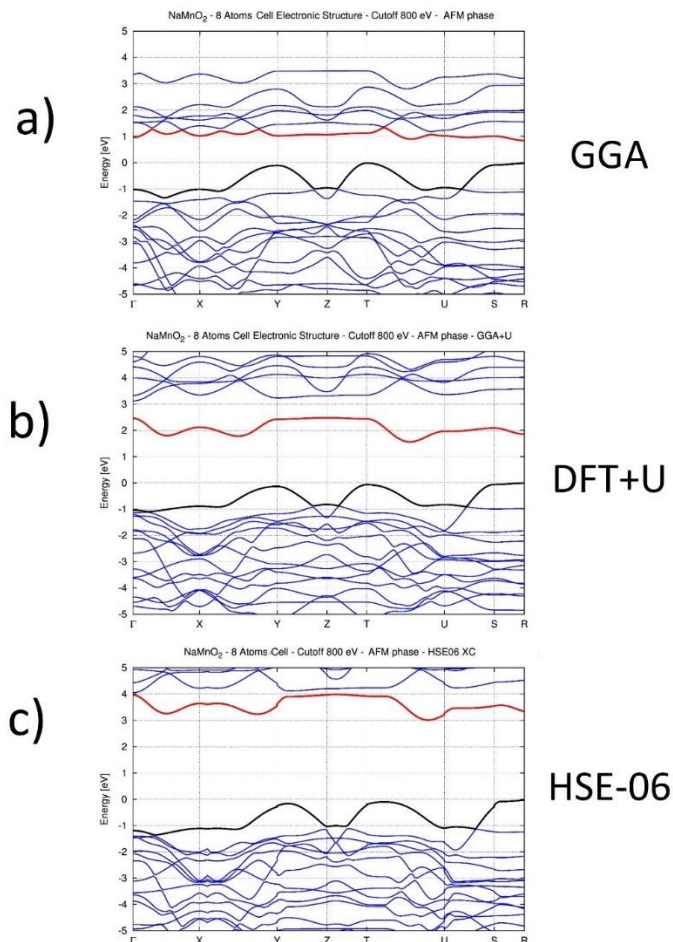
**Tabella 2. Parametri strutturali dei metalli di transizione sperimentali e calcolati, stato magnetico (fm: ferromagnetico; afm: anti-ferromagnetico; f(i)m: ferrimagnetico; no: non magnetico, pm: paramagnetico), parametro U ed energia totale calcolata nell'approccio DFT+U.**

Z	elemento	Stuttura cristallina	$a_{exp}$ (Å)	$a_{th}$ (Å)	$c/a_{exp}$	$c/a_{th}$	Mag.	U (eV)	$E_{Tot}$ (Ry/atom)
22	Ti	hex	2.9357	2.9839	1.583541	1.591675	pm	3.22	-119.4609564
23	V	bcc	3.02	3.0635			fm	2.7	-145.30544
24	Cr	bcc	2.88	3.3519			afm	3.5	-174.8446678
24	Cr	bcc	2.88	2.8546			pm	3.5	-174.6909278
25	Mn	sc 58 atoms	8.865	-			f(i)m	4.27	-12402.943214
26	Fe	bcc	2.87	2.9741			fm	4.6	-247.6118895
28	Ni	fcc	3.524	3.5169			fm	6.95	-100.374233
29	Cu	fcc	3.61	3.6592			pm	4	-122.7205217

30	Zn	hex	2.66	2.7884	1.856	1.629429	pm	7.5	-148.3405549
----	----	-----	------	--------	-------	----------	----	-----	--------------

#### 4.1 Valutazione dei funzionali scambio-correlazione

Al fine di migliorare il livello di teoria e fornire ulteriore validazione sull'uso dell'approccio computazionale DFT+U, abbiamo anche condotto una nuova serie di simulazioni basate sul calcolo diretto della struttura a bande dei materiali a base di  $\text{NaMnO}_2$ , utilizzando funzionali ibridi scambio-correlazione (più precisamente HSE06). Siamo partiti da una cella più piccola (8 atomi) nella fase ortorombica per analizzare l'effetto dell'uso del funzionale ibrido sulla struttura elettronica. Abbiamo quindi calcolato la struttura energetica a bande negli approcci GGA, DFT+U e HSE06. I risultati sono mostrati in Figura 2. Il band-gap è indiretto nei tre casi tra i punti di alta simmetria T ed R, con valore di 0.86, 1.54 e 3.06 eV. Possiamo concludere che l'approccio DFT+U contiene i primi termini correttivi per una accurata valutazione delle proprietà elettroniche degli ossidi dei metalli di transizione. Tuttavia, i funzionali ibridi sono più accurati, con l'onere però di un costo computazionale molto maggiore. Infatti, mentre il calcolo auto-consistente nell'approccio DFT+U per il sistema considerato impiega pochi minuti su un supercalcolatore, il costo di un calcolo ibrido richiede diverse ore. Pertanto, calcoli con i funzionali ibridi saranno eseguiti solo per i pochi sistemi selezionati come i più promettenti dalle analisi delle attività LA1.20 e LA1.21, mentre per i calcoli della work chain saranno eseguiti calcoli nell'approccio DFT+U.

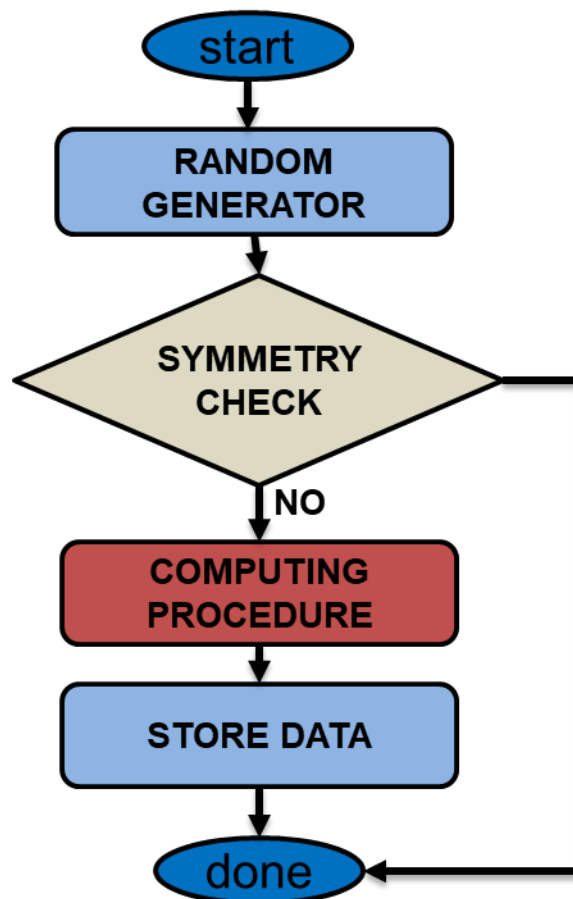


**Figura 2. Struttura elettronica di NaMnO<sub>2</sub> (cella di 8 atomi in fase ortorombica) calcolata con i funzionali a) GGA, b) DFT+U e c) HSE06. Le linee nere e rosse indicano rispettivamente la banda di valenza e conduzione in ciascun grafico, mentre in blu sono mostrate le altre bande.**

#### 4.2 Workchain di calcolo per materiali catodici

A partire dai risultati ottenuti, è stato definito, progettato e implementato un sistema per il calcolo DFT+U automatico su strutture catodiche allo scopo di accelerare la scoperta scientifica, chiamato workchain.

Una workchain, o catena di workflow, è l'automazione totale o parziale di un processo lavorativo, suddiviso in compiti più semplici (task) elaborati in sequenza o in parallelo secondo un modello logico al fine di ottenere gli stessi risultati in modo efficiente ed efficace. Nel nostro caso di studio, la workchain ha l'obiettivo di generare automaticamente delle strutture catodiche, variazioni della struttura di partenza (NaMnO<sub>2</sub>) attraverso il drogaggio sostituzionale o la variazione del numero di ioni intercalati, eseguire il calcolo DFT+U e archiviare i dati ottenuti allo scopo di scoprire la struttura ottimale rispetto all'energia di formazione e al potenziale di intercalazione (redox).



**Figure 3. Diagramma di flusso della workchain.**

La workchain, mostrata in 3, è composta da quattro task principali:

1. **Random generator** – Creazione di una variazione dalla struttura di partenza in modo randomico;
2. **Symmetry equivalence check** – Verifica di equivalenza della simmetria tra il sistema random, generato nello step precedente, e i sistemi precedentemente calcolati;
3. **Computing procedure** – Esecuzione del calcolo atomico usando il codice Quantum ESPRESSO;
4. **Store data** – Memorizzazione dei dati nella base di dati.

Il task **Random generator** genera una struttura catodica che è una variante della struttura iniziale. La nuova struttura viene definita a seconda della sequenza di regole che si vogliono applicare. Le regole che sono state al momento definite sono:

1. Sostituzione di X atomi di manganese con T metalli di transizione;
2. Rimozione di N o tutti gli atomi di sodio.

La regola n°1 è finalizzata al doping della struttura iniziale. L'algoritmo riceve in input:

- $S_0$ , la struttura iniziale dalla quale si vuole generare la nuova struttura;
- $MT$ , la lista dei metalli di transizione con cui si vuole drogare la struttura  $S_0$ ;
- $min_{Mn}$ , il numero minimo di atomi di manganese da mantenere all'interno della struttura;
- $Step$ , è un moltiplicatore che definisce il numero di atomi da sostituire per volta;

e restituisce in output:

- $S_1$ , la struttura variata sostituendo X atomi di manganese con  $Y_i$  metalli di transizione appartenenti a  $MT_i$ , mantenendo il numero minimo di atomi di manganese scelto. Il numero e le posizioni dei siti degli atomi di manganese da sostituire vengono scelti casualmente.

La regola n°2 è finalizzata alla definizione di strutture con un numero inferiore o con l'assenza di atomi di sodi. L'algoritmo riceve in input:

- $S_0$ , la struttura iniziale dalla quale si vuole generare la nuova struttura;

e restituisce in output:

- $S_1$ , la struttura variata rimuovendo N atomi di sodio. Il numero e le posizioni dei siti degli atomi di manganese da rimuovere vengono scelti casualmente.

Il task **Symmetry equivalence check** confronta la struttura generata dal task *Random generator* con tutte le strutture per cui è stato già eseguito il calcolo per determinare se le strutture sono simmetricamente equivalenti. L'algoritmo si basa sulla soluzione open-source riportata nell'articolo [20] che è stata implementata nel tool python Atomic Simulation Environment (ASE).

Il task **Computing procedure** sottometta il calcolo DFT+U all'infrastruttura di calcolo HPC ENEA. In seguito, il task estrae ed analizza il contenuto dei file ricevuti in output tramite l'utilizzo di un parser basato sul codice utilizzato per il calcolo.

Il task **Store data** memorizza i risultati del calcolo DFT+U nella base di dati. Tale task è composto da due parti:

- *Adapter*, organizza il dato estratto dal parser nel formato scelto;
- *Uploader*, carica il dato con il nuovo formato nella base di dati.

## 5 Implementazione

Per l'implementazione della workchain si è deciso di utilizzare AiiDA ([www.aiida.net](http://www.aiida.net)), un'infrastruttura python open-source. AiiDA permette la costruzione, l'automazione e la gestione di workflow complessi associati alla scienza computazionale moderna e ai loro dati. Inoltre, permette di determinare la provenienza dei risultati prodotti attraverso la rappresentazione del processo di calcolo in una struttura di grafi aciclici.

AiiDA ha delle interfacce che le consentono di essere flessibile ed è supportata dalla community sia per lo sviluppo di nuovi plugin che per l'integrazione di codici di calcolo e delle infrastrutture di calcolo HPC. Nel nostro caso non è stato necessario implementare plugin in quanto già esistenti sia per il supporto al codice Quantum ESPRESSO che all'infrastruttura HPC ENEA CRESCO (maggiori informazioni nel D1.1).

I principali concetti di AiiDA da conoscere sono:

- Calculation (calcolo)
  - calculation function;
  - calculation job.
- Workflow
  - work function;
  - work chain.

Un "calcolo" è un processo che restituisce uno o più dati. Al momento, ci sono due metodi per implementare un processo di calcolo, ovvero tramite funzione (calculation function) o job (calculation job). Il primo caso viene trasformata una semplice funzione python in un processo di calcolo AiiDA ed è l'ideale per tutti quei calcoli semplici dal punto di vista computazionale. Mentre per tutti quei calcoli pesanti che tipicamente richiamano codici esterni e con necessità di esser eseguiti su macchine remote, il job di calcolo è la migliore alternativa.

Un "workflow" è un processo che richiama altri workflow e calcoli e può restituire dati. Tale workflow può racchiudere e codificare la logica di un tipico flusso di lavoro scientifico. Attualmente, ci sono due metodi per implementare un processo di workflow, ovvero tramite funzione (work function) o catena (work chain). Il primo è il metodo più semplice e, come nel caso della funzione di calcolo, consiste nel trasformare una semplice funzione python in un processo di workflow AiiDA ed è l'ideale per tutti quei workflow computazionalmente leggeri. Per i workflow complessi, la work chain è la migliore alternativa. Concatenando work chain e work function, ciascuno delle quali può richiamare sotto-processi, possiamo definire un workflow.

Sulla base di questi concetti è stata definita una work chain che richiama, nell'ordine stabilito, tre calculation function e un calculation job. La logica dei task *Random system*, *Symmetry equivalence check* e *Store data*

sono racchiusi nelle rispettive funzioni di calcolo mentre la logica di *Computing procedure* è stata racchiusa nel calculation job fornito tramite il plugin aiida-quantumespresso.

## 6 Conclusioni

L'adozione di opportune strategie computazionali è essenziale per lo sviluppo e la progettazione di nuovi materiali catodici per l'accumulo di energia. L'implementazione della workchain, ovvero catena di flussi di lavoro, permetterà lo studio automatico dei materiali catodici drogati partendo da alcuni cristalli base di partenza. Il protocollo definito adotta il metodo DFT+U ai fini dell'ottimizzazione geometrica della cella periodica e delle posizioni atomiche, e del calcolo delle energie totali. Infatti, l'approccio DFT+U è risultato avere un rapporto tra accuratezza e tempi di calcolo più efficiente. Calcoli più raffinati con i potenziali ibridi, più costosi dal punto di vista computazionale, saranno eseguiti solo sui sistemi predetti essere più promettenti dalle analisi basate sugli algoritmi di intelligenza artificiale nella LA1.21. Il calcolo delle proprietà strutturali ed energia totale dei metalli candidati per applicare il drogaggio, considerati come puri, potrà essere esteso ad altri elementi di possibile interesse nelle LA1.20 e LA1.21. La valutazione *ab-initio* dell'energia totale permetterà il calcolo dell'energia di formazione. Nella LA1.21 i materiali candidati ad essere sintetizzati saranno quelli con energia di formazione più bassa, ovvero più stabili. Sarà anche importante valutare il potenziale di intercalazione per questi materiali. Progettare materiali che abbiano caratteristiche di elevato potenziale di intercalazione a fronte di una buona stabilità è essenziale per lo sviluppo di nuovi materiali catodici per l'accumulo di energia, tenendo anche conto dell'impatto dei materiali usati sull'ambiente. I workflow automatici che abbiamo illustrato nel presente rapporto giocheranno un ruolo essenziale nello svolgimento della ricerca di nuovi materiali catodici, in quanto forniranno ai ricercatori un insieme predefinito di parametri computazionali. Ci si potrà così concentrare sulla attività scientifica usando le impostazioni tecniche predefinite, lasciando alla workchain l'esecuzione dei calcoli.

## 7 Riferimenti bibliografici

- [1] M. L. Green, C. L. Choi, J. R. Hatrick-Simpers, A. M. Joshi, I. Takeuchi, S. C. Barron, E. Campo, T. Chiang, S. Empedocles, J. M. Gregoire, A. G. Kusne, J. Martin, A. Mehta, K. Persson, Z. Trautt, J. V. Duren, A. Zakutayev, "Fulfilling the promise of the materials genome initiative with high-throughput experimental methodologies", *Appl. Phys. Rev.* 4 (2017) 011105.
- [2] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. A. Persson, "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation", *APL Mater.* 1 (2013) 011002.
- [3] M. D. Wilkinson, et al., "The FAIR Guiding Principles for scientific data management and stewardship", *Sci. Data* 3 (2016) 1.
- [4] Z. Lu, J.R. Dahn, "In Situ X-Ray Diffraction Study of  $P2-Na_2/3[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ ", *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1225.
- [5] D.H. Lee, J. Xu, Y.S. Meng, "An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 3304.

- [6] Wang, H., et al., “Electrochemical properties of P2-Na<sub>2</sub>/3[Ni<sub>1</sub>/3Mn<sub>2</sub>/3]O<sub>2</sub> cathode material for sodium ion batteries when cycled in different voltage ranges”, *Electrochim. Acta*, 113 (2013) 200.
- [7] Yang, D., Liao, X.-Z., Shen, J., He, Y.-S., and Ma, Z.-F., “A flexible and binder-free reduced graphene oxide/Na<sub>2</sub>/3[Ni<sub>1</sub>/3Mn<sub>2</sub>/3]O<sub>2</sub> composite electrode for high-performance sodium ion batteries”. *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 6723.
- [8] P. P. Prosini, M. Carewska, C. Cento, et al., “Tin-Decorated Reduced Graphene Oxide and NaLi<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>δ</sub> as Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries”, *Materials* 12 (2019) 1074.
- [9] K. Zhang et al., “Manganese based layered oxides with modulated electronic and thermodynamic properties for sodium ion batteries”, *Nat. Comm.* 10 (2019) 5203.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871.
- [11] P. Giannozzi et al., “Quantum ESPRESSO toward the exascale”, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 154105.
- [12] W. Kohn, L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138.
- [13] J. M. Paulsen, R.A. Donaberger, J.R. Dahn, “Layered T<sub>2</sub>-, O<sub>6</sub>-, O<sub>2</sub>-, and P<sub>2</sub>-Type A<sub>2</sub>/3[M'<sub>2</sub>+1/3M<sub>4</sub>+2/3]O<sub>2</sub> Bronzes, A = Li, Na; M' = Ni, Mg; M = Mn, Ti”, *Chem. Chem. Mater.*, 12 (2000) 2257.
- [14] R. J. Clement, P. G. Bruce, C. P. Grey, “Review—Manganese-Based P<sub>2</sub>-Type Transition Metal Oxides as Sodium-Ion Battery Cathode Materials”, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) A2589-A2604.
- [15] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [16] M. Shishkin and H. Sato, “Theoretical Analysis of Materials, used in Energy Storage Applications: the Quest for Robust and Accurate Computational Methodologies”, *Chem Rec* 19 (2019) 779.
- [17] F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder, “First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U”, *Phys. Rev. B* 70, (2004) 235121.
- [18] F. Iori, M. Gatti, A. Rubio, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 115129.
- [19] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, J. Joannopoulos, “Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides”, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 1354.
- [20] D. Lonie, E Zurek, “Identifying duplicate crystal structures: XTALCOMP, an open-source solution”, *Computer Physics Communications* 183 (2012) 690-697.

## 8 Abbreviazioni ed acronimi

AF = Antiferromagnetico

DFT = Teoria del funzionale della densità di carica

DFT+U = Teoria del funzionale della densità di carica con il parametro Hubbard U

FAIR (dati) = dati che rispettano i principi di rintracciabilità (findability), accessibilità (accessibility), interoperabilità (interoperability) e riusabilità (reusability)

FM = Ferromagnetico

GGA = approssimazione del gradiente generalizzato

GW = approssimazione GW (il nome GW deriva dalla formula usata per calcolare l'energia)

HSE06 = funzionale di scambio-correlazione di Heyd, Scuseria and Ernzerhof (v. 2006)

LDA = approssimazione del gradiente locale

LIB = batterie ricaricabili agli ioni Litio

NIB = batterie ricaricabili agli ioni Sodio

QE = Quantum ESPRESSO (software)

PBC = condizioni periodiche al contorno

PBE = funzionale di scambio correlazione di Perdew–Burke-Ernzerhof

PBE0 = funzionale di scambio-correlazione ibrido di Perdew–Burke-Ernzerhof

PM = paramagnetismo

PPs = pseudo-potenziali usati nei calcoli DFT

TM = Metallo di Transizione

XC = potenziale di scambio-correlazione