

## Raport de fază

**Contract nr. 22/2021:** *Stabilitatea sistemelor MOF-sulfonamidă utilizate ca electrozi în bateriile litiu-ion*

**Cod depunere:** PN-III-P4-ID-PCE-2020-0824

**Etapa 3:** Analiza stabilitatii termodinamice a MOF-CSA in functie de starea de oxidare

**Perioada:** 01/01/2023 - 30/12/2023

# Cuprins

<b>1</b>	<b>Descrierea științifică cu punerea în evidență a rezultatelor</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Dezvoltarea unui cod pentru analiza proprietăților termodinamice ale structurilor periodice (continuare din anul anterior) (A3.1)</b>	<b>1</b>
2.0.1	Teorie . . . . .	1
2.0.2	Metode de calcul . . . . .	3
2.0.3	Test: $Li_2 - Mn - DOBDC$ (DOBDC $4^- = 2,5$ -dioxido-1,4-benzene dicarboxylate)	3
<b>3</b>	<b>Analiza stabilității termodinamice a sistemelor MOF-CSA (A3.2)</b>	<b>7</b>
3.1	Metode de calcul . . . . .	7
3.2	MOF - M . . . . .	7
3.3	MOF - P-PDSA . . . . .	11
3.4	MOF - O-PDSA . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Management si diseminare (A3.3)</b>	<b>18</b>
<b>5</b>	<b>Sumar al progresului (livrabile realizate, indicatori de rezultat, diseminarea rezultatelor)</b>	<b>18</b>
<b>6</b>	<b>Rezumat executiv al activităților realizate</b>	<b>19</b>

# 1 Descrierea științifică cu punerea în evidență a rezultatelor

Scopul acestei activități este de a analiza dinamica atomilor (în particular a atomilor de Li) la diverse temperaturi (în jurul temperaturii camerei) pentru a determina parametri care influențează stabilitatea structurilor MOF utilizate ca masă activă în electrozii bateriilor. Este cunoscut faptul că prin transformarea Fourier a datelor referitoare la viteza atomilor se obține densitatea de stări vibraționale. Aceasta este obținută atât pentru la valori nenule ale numerelor de undă cât și la "frecvență zero"; aceasta din urmă permite determinarea probabilității de migrare a ionilor, respectiv probabilitatea de hopping (migrare între situsuri i.e. probabilitatea de translație). Prin calculul potențialelor termodinamice (i.e. energia liberă) și a coeficienților de difuzie pot fi extrase concluzii asupra stabilității energetice a structurilor în diverse configurații (i.e. în prezența atomilor de Li în diverse proporții / stări de oxidare la MOF-ului)

În acest scop a fost dezvoltat un program de calcul (început în faza anterioară) care permite interfațarea datelor provenite de la coduri standard de software DFT cum este SIESTA, în vederea calculării parametrilor și funcțiilor termodinamice menționați mai sus. Acest software a fost testat/validat prin publicarea rezultatelor. În ultima fază a fost aplicat la studiul a trei structuri de tip MOF aflate în diverse stadii de oxidare (i.e. cu număr diferit de atomi de litiu inserați în structura MOF).

## 2 Dezvoltarea unui cod pentru analiza proprietăților termodinamice ale structurilor periodice (continuare din anul anterior) (A3.1)

### 2.0.1 Teorie

Tensiunea electrică la echilibru pentru celula electrochimică este dată de ecuația lui Nernst [1]:

$$V = -\frac{\Delta G_r}{zF} \quad (1)$$

unde  $G$ - energia liberă Gibbs,  $z$ - sarcina transferată și  $F$  constanta Faraday.

Energia liberă se exprimă ca

$$G = U + p\mathcal{V} - TS \quad (2)$$

unde  $U$ - energia internă (suma gradelor de libertate electronic & vibrațional & translational);  $p$ - presiune,  $\mathcal{V}$ - volum,  $S$ - entropie iar  $T$  este temperatura. Dacă  $p\mathcal{V} = \text{constant}$ ,  $\Delta G = \Delta F$  (energia liberă Helmholtz), unde  $F$  este

$$F = U - TS \approx U_{el} + U_{vib} - TS \quad (3)$$

(i.e. gradele de libertate vibrationale si electronice sunt dominante fata de alte efecte termodinamice).

**Entropie/energie vibrationala** Densitatea de stari vibrationale (VbDOS)  $\mathcal{D}(\omega)$  este asadar definita ca in ecuatia [4]

Entropia vibrationala este

$$S_v = k \ln Q + \beta^{-1} \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad (4)$$

unde  $k$ - constanta Boltzmann constant, iar  $\beta = kT$  si  $T$ - temperaturi.

Energia libera vibrationala (Helmholtz),  $F$  este:

$$F = U - TS_v \quad (5)$$

unde  $U$  este energia vibrațională totală și poate fi calculată ca integrala produsului dintre VbDOS și funcția de partiție a stărilor energetice.

**Entropie/energie de translație** Contribuția la potențial a mișcării de translație este calitativ leghată de coeficientul de difuzie. În prezenta unor difuzii mici, energia de translație pe grade de libertate se mediaza la aproximativ aceleași valori,  $E = i/2k_bT$  cu diferențe zero între stări.

Contribuția entropiei de translație,  $S_t$  este calitativ diferită. Ea poate fi estimată folosind formula Sackur-Tetrode pentru un gaz ideal (i.e.  $N$  sfere rigide) cu volum  $V$  și energie internă  $U$  ca fiind:

$$S_t = k_B T \ln \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m U^{3/2}}{3h^2 N} \right) + \frac{5}{2} \quad (6)$$

Dacă separăm sistemul în două componente, i.e. de tip gaz respectiv de tip solid [5], avem:

$$S = S^g + S^s \quad (7)$$

Componenta de tip gaz este difuziva (i.e. densitate de stări la frecvență nulă) iar componenta solidă este pur non-difuzivă (frecvență nulă la zero, accoustic sum rule in solide). Entropia difuzivă de tip hard sfere poate fi scrisă pornind de la Sakur-Tetrode ca și

$$S^g(\omega) = \frac{s^0}{1 + \frac{\pi s^0 \omega^2}{6fN}} \quad (8)$$

unde  $s^0$  este DOS la frecvența  $\omega = 0$  iar  $f$  este coeficientul de fluidicitate (vezi [5] pentru detalii de calcul).

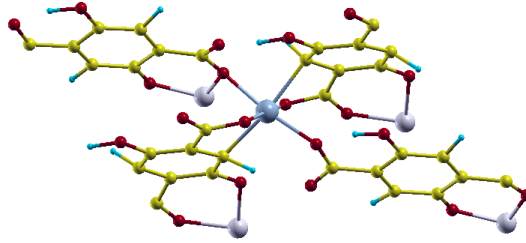


Figura 1: Structura geometrică pentru  $Li_2 - Mn - DOBDC$  cu  $N = 4$  Li și două unități structurale /cell. Cod culori: gri - Li, albastru - Mn, roșu - O, verde - C, albastru deschis - H.

## 2.0.2 Metode de calcul

Calculul au fost făcute utilizând condiții la limită periodice, cu metodologia bazată pe *Siesta* [2, 3, 10]. Ca și regulă generală am utilizat baze de tip DZP, iar ca funcțională am folosit PBEsol [11] (i.e. adaptarea PBE pentru solid, despre care s-a demonstrat că produce rezultate bune pentru cristale moleculare [12]).

Geometric structure of the MOF (atomic positions and cell parameters) for each redox state were relaxed up to gradients less than 0.02 eV/Å. After structural relaxation a molecular dynamics was conducted in the NVE system, using a Nosé propagator [9] with a time step of 1.75 fs at temperature  $T=300$  K (room temperature). A number of 2500 time steps were used to produce the correlation data. The dependence of the temperature by time step is represented in Figure 2 for each oxidation state. The data are in agreement with the statistical requirements for the system under investigation (a system with 76 atoms, displaying fluctuations proportional to  $\sqrt{N}$ , i.e. about 9% at 300K).

## 2.0.3 Test: $Li_2 - Mn - DOBDC$ (DOBDC $4^- = 2,5$ -dioxido-1,4-benzene dicarboxylate)

Am utilizat ca și sistem-test structura MOF  $Li_2 - Mn - DOBDC$  (DOBDC  $4^- = 2,5$ -dioxido-1,4-benzene dicarboxylate sintetizată recent [8]. Staile de oxidare ale MOF-DOBDC sunt modelate prin modificarea numărului de atomi de Li din structură. Aceasta se face prin înlocuirea atomilor de hidrogen în grupurile COOH în ale DOBDC. Am simulat modele cu  $N=4$  până la 8 atomi de LI în unit cell (vezi și [8] pentru detalii suplimentare privind justificarea modelului în concordanță cu experimentul). Reprezentarea geometrică a modelului este dată în Figure 1 pentru  $N=4$  atomi de Li.

Dinamica a fost făcută utilizând un model de termostat Nose; după stabilizarea modelului a fost mon-

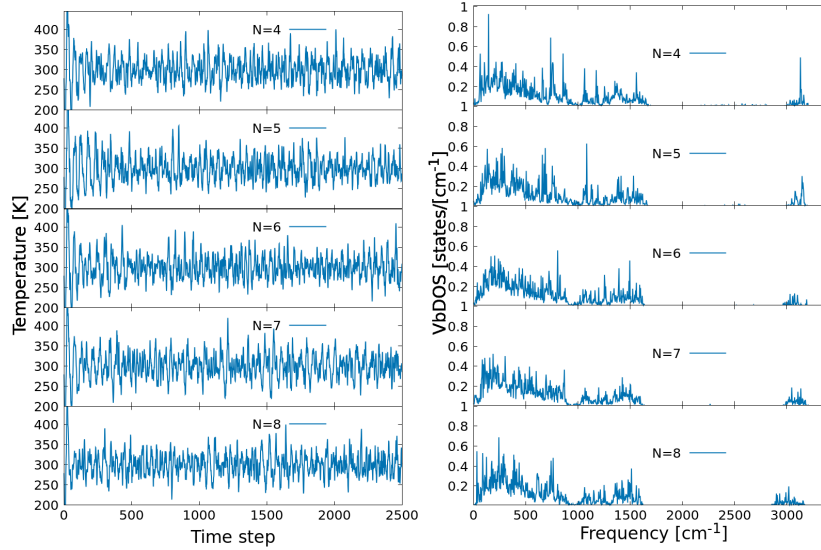


Figura 2: Stanga: temperatura termostatului Nosé funcție de time step în simulare ( $\tau = 1.75$  fs / time step) pentru fiecare stare de oxidare (number de atomi de Li în celula unitate a MOF; numărul de atomi de Li,  $N$  este indicat pe fiecare panel). Dreapta: Total VbDOS pentru MOFs / unit cell, ca funcție de numărul de atomi de Li in unit cell,  $N$ .

itorizată stabilitatea temperaturii precum și dependența fluctuațiilor statistice de numărul de atomi. Datele prezentate în Figura 2-stanga, indică stabilizarea sistemului la  $T=300$  K precum și corelația dintre fluctuațiile statistice și numărul de atomi (i.e. dependența de  $\sqrt{N}$ ), corespunzând unei distribuții de tip Poisson unde  $N$  este numărul atomilor din sistem)

Odată validate rezultatele simulării din punct de vedere statistic au fost calculate densitățile de stări vibraționale - Figura 2-dreapta. Se remarcă dependența calitativă a VbDOS de numărul de oxidare (i.e. număr de atomi de Li în celulă) - care va conduce la determinarea proprietăților termodinamice ale sistemului - și de aici la stabilitatea acestuia.

Consequently, we calculate the atom-projected VbDOS. The full set of data is presented in Supplementary Material; the most important conclusions for this analysis are: (i) Hydrogen atoms are almost entirely responsible for the VbDOS at frequencies above  $1750$   $\text{cm}^{-1}$ ; (ii) a depletion of the VbDOS above  $2700$   $\text{cm}^{-1}$  is correlated with the increase of the number of Li atoms in the cell; (iii) for other elements no clear trend can be spotted in the VbDOS when changing the number of Li atoms in the cell.

Rezultatele pentru energia liberă asociate cu aceste densități de stări vibraționale sunt listate în Figura 2.0.3 pentru un interval de temperatură de la 230 la 310 K (i.e. aproximativ  $\pm 40$  grade Celsius). Se

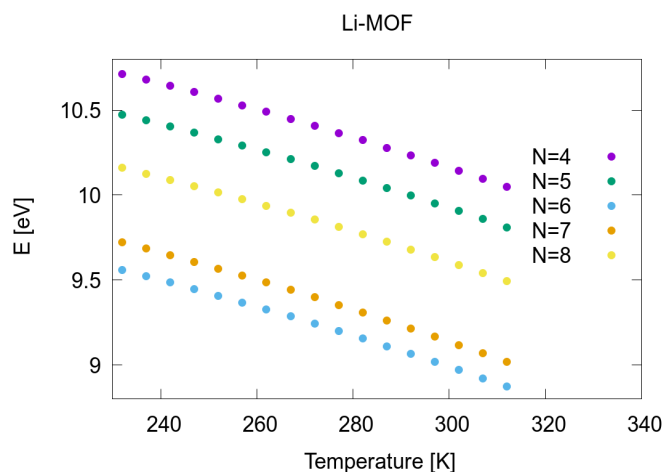


Figura 3: Energia liberă  $F_v$ , în eV, ca și funcție de temperatură pentru  $Li - DOBDC$

pot remarca modificări importante în valorile totale ale energiei libere în funcție de temperatură pentru fiecare stare de oxidare în parte. Diferențele maxime sunt de aproximative 1 eV în fiecare caz. Pe de altă parte, dependența funcțională energie-temperatură este similară în toate cazurile ceea ce indică o stabilitate a contribuției energiei de vibrație la potențialul electrostatic (i.e. ca diferența între energiile la diverse temperaturi, vezi și Eq. 1).

O reprezentare mai completă pentru datele din Figura 2.0.3 este dată în Figura 4, ca și hartă de culori. Aceasta a fost realizată printr-o interpolare spline a datelor din Figura 2.0.3 care produce o dependență "continuu" de numărul de oxidare. Se remarcă variații de  $\approx 1.5$  eV pentru energia liberă a  $Li - DOBDC$ . Se remarcă ușoare diferențe calitative între contururile la diverse temperaturi, mai ales pentru sistemele cu numere de oxidare intermediare (5 sau 6 atomi de Li).

În figura 2.0.3 sunt prezentate sub forma de curbe de nivel valorile contribuției dinamicii (i.e. mișcare de vibrație) la potențialul electrostatic. Acestea sunt calculate pe baza eq. Nernst, ca diferențe dintre energiile libere de vibrație în diverse stări de oxidare. În partea dreaptă sunt prezentate valorile la temperatura  $T=300K$ . Se observă că dependența de temperatură a contribuției vibraționale la potențialul electrostatic este aproape neglijabilă.

În continuare am analizat dependența potențialului de temperatura și număr de oxidare pentru fiecare categorie de atomi. Datele din Figura 6 indică faptul că fiecare tip de atomi prezintă o dependență de temperatura specifică. Mai precis, Li are o componentă puternic dependentă de temperatură, dar cu contribuții la potențial sub 0.05 V; atomii de oxigen se situează și ei în acest tip de comportament, dar cu dependență de temperatură mai slabă. La popul opus se situează contribuția atomilor de

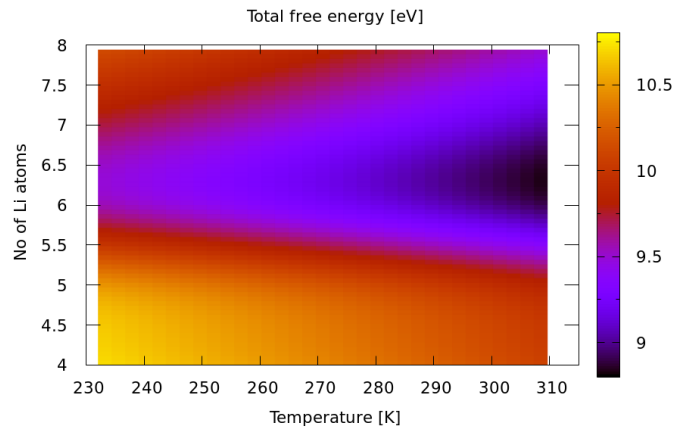


Figura 4: Energia liberă  $F_v$ , în eV, ca și funcție de temperatură pentru  $Li - DOBDC$  reprezentată ca și hartă de culori

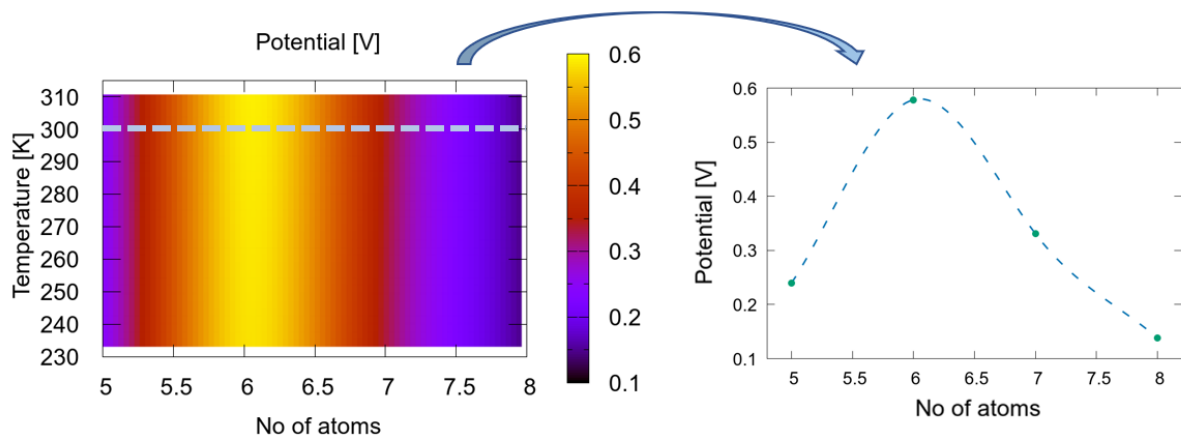


Figura 5: Contribuții ale energiei de vibrație la potențialul electrochimic,  $E_v$  ca și funcție de temperatură (stanga) pentru  $Li - DOBDC$ . In dreapta valorile pentru  $T=300$  K sunt prezentate pentru diverse stări de oxidare.



hidrogen care este importantă ca valoare (dominantă, mai precis) dar fara niciun fel de dependență de temperatură. Acest fapt explică datele din Figura 2.0.3. Pe de altă parte, dependența de temperatură în cazul atomilor de Li este un indiciu clar al tendinței de migrație al acestora in rețea, concretizată prin frecvență de vibrație mici, la limita "frecvenți zero" (i.e. a efectelor de translație).

Concluzie: Activitatea A3.1 (dezvoltarea și testarea de cod pentru analiza dinamică a efectelor caracteristice electrozilor organici) a fost realizată cu succes. Capacitățile softului dezvoltat sunt ilustrate in Figurile 2.0.3, 4, 2.0.3 sau 6. Datele sunt publicate parțial în Electrochimica Acta, validând corectitudinea/relevanța acestora.

### 3 Analiza stabilității termodinamice a sistemelor MOF-CSA (A3.2)

#### 3.1 Metode de calcul

Calcululele au fost făcute utilizând condiții la limită periodice, cu metodologia bazată pe *Siesta* [2, 3, 10]. Ca și regulă generală am utilizat baze de tip DZP, iar ca funcțională am folosit PBEsol [11] (i.e. adaptarea PBE pentru solid, despre care s-a demonstrat că produce rezultate bune pentru cristale moleculare [12]). Teste pentru funcționale de tip PBE respectiv cu corecții van der Waals incluse (de exemplu BH) au revelat fie o precizie insuficientă (în cazul PBE) fie un timp de calcul prea lung (în cazul BH). Menționăm că aceste rezultate au fost analizate parțial și în secțiunea referitoare la dezvoltarea unui cod pentru studiul dinamicii vibraționale. Parametri de dinamică sunt: pași de 1.75 fs pentru propagare temporală; numărul acestora este de 2050 - 4100, în funcție de sistem. Modelul statistic utilizat a fost acela de termostat de tip Nose, cu o temperatură de 300 K (i.e. la temperatura camerei). Prelucrarea datelor de dinamică a fost făcută exclusiv cu codul dezvoltat în cadrul proiectului (vezi secțiunea anterioară pentru descriere și testare). Aceste metode au fost aplicate pentru trei tipuri de sisteme MOF-sulfonamidă. În fiecare caz sunt indicați parametri geometrici, structura și referință specifice.

#### 3.2 MOF - M

Structura geometrică este reprezentată în Figura 3.2. sistemul este sintetizat recent la UCL - Louvainla Neuve, Belgia; structura a fost determinată prin XRD în parteneriat cu grupul nostru.

În urma dinamicii de tip Verlet a fost calculată densitatea de stări vibraționale. Datele sunt reprezentate în Figura 3.2. Rezultatele au fost analizate atât în prezența cât și în absența atomilor de Li (oxidat/redus). Modificările se remarcă mai ales la frecvențe mari, peste 3300  $\text{cm}^{-1}$ . În acest caz

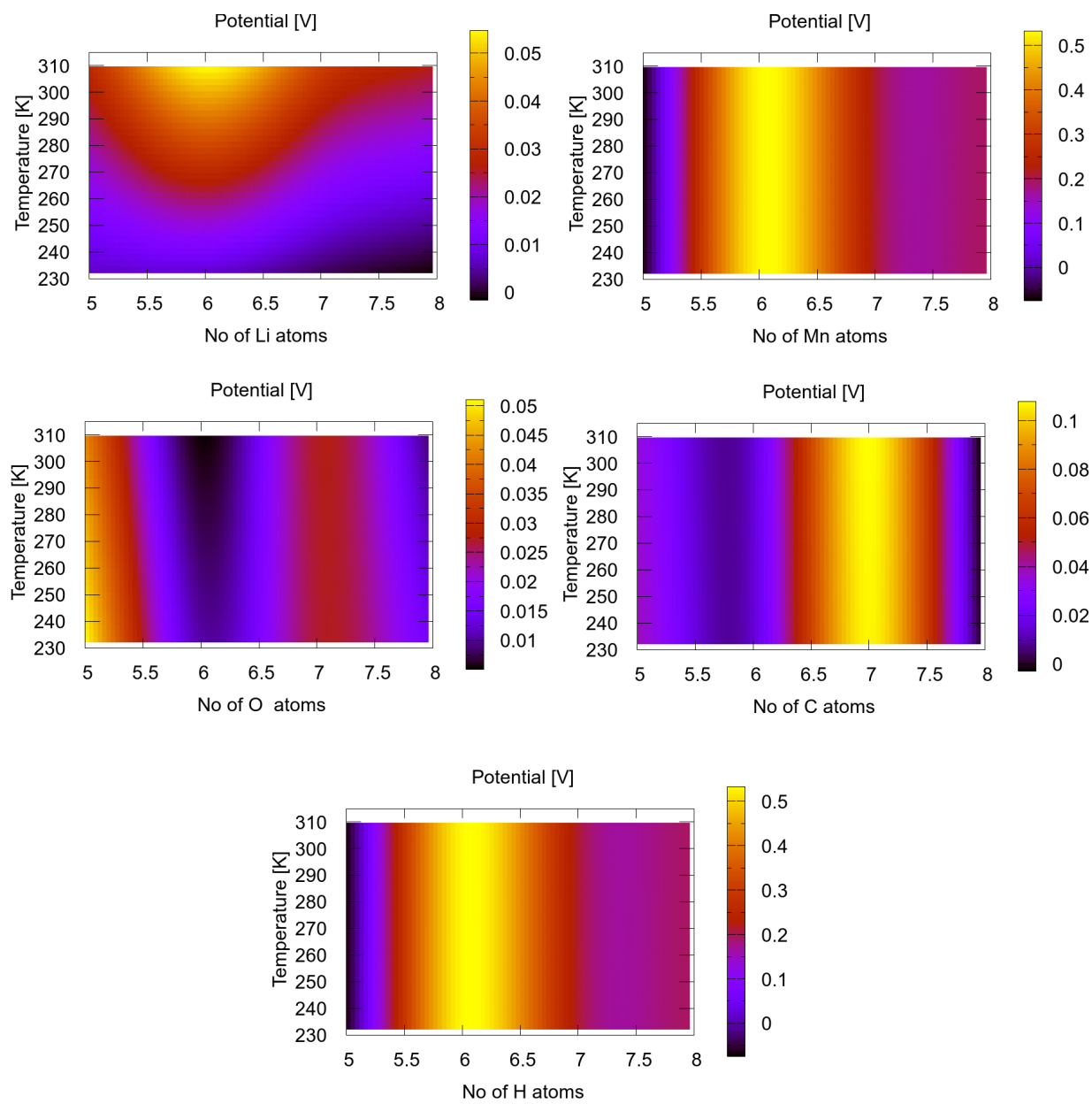


Figura 6: Atom și temperatură-dependent contribuții a vibrațiilor la potențialul electrochimic al *Li – DOBDC*

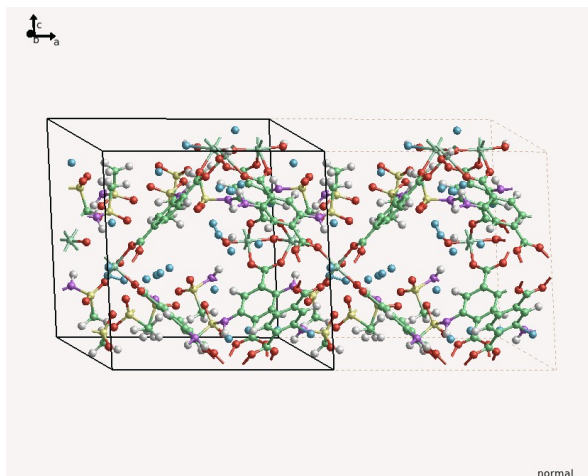


Figura 7: Structura geometrică pentru MOF-M

prezența atomilor de Li modifică destul de puternic VDOS. De asemenea, la frecvențe mici are loc o aplatizare a VDOS în prezența Li. Toate acestea au un efect direct asupra energiei libere de vibrație a MOF.

Energia liberă în fiecare caz separat a fost calculată pentru toate stările de oxidare; datele sunt reprezentate în Figura 3.2 pentru valorile extreme (i.e. cu toți atomii de Li respectiv fără atomi de Li în structură). Se remarcă dependența quadratică de temperatură, cu diferențe maxime la temperaturi de aprox 400K. La temperatura camerei diferențele sunt semnificative, i.e. de aproximativ 1 eV, ceea ce conduce la ideea unei dependențe a potențialului de stare de vibrație. De asemenea, efectul de instabilitate este marcant în prezența Li.

Prin analiza stărilor VBDOs la frecvență nulă (i.e. în practică sun valoarea de  $10 \text{ cm}^{-1}$ ) au fost calculate și valorile energiei libere de translație. concluziile sunt similare cu cele pentru energia de vibrație, cu un efect linear de dependență cu temperatura. La 300 K efectul translație în MOF cu Li duce la o modificare a energiei libere de aproximativ 2 eV, adică dublă față de componenta vibrațională. Acest efect este cumulativ - vibrație / translație conducând la instabilitatea sistemului în prezența Li.

În vederea obținerii de detalii specifice pentru atomii de Li am analizat frecvențele de vibrație respectiv potențialele termodinamice pentru atomii de Li din structură. Datele proiectate pe atomul de Li sunt prezentate în Figura 3.2.

Se remarcă faptul că frecvențele de vibrație asociate cu atomii de Li sunt grupate în jurul valorilor de  $0-500 \text{ cm}^{-1}$ . Valorile mari ale densității VDOS în jurul frecvenței de  $500-600 \text{ cm}^{-1}$  corespund atomilor de Li coordinați la situsurile redox din sistem (i.e. cu o poziție stabilă). Valorile VDOS la frecvențe

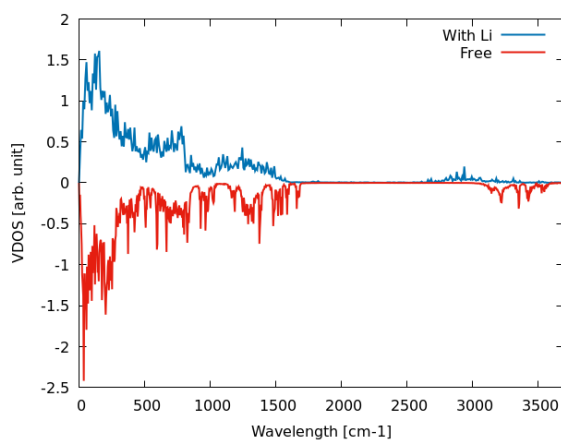


Figura 8: VDOS cu și fără atomi de Li inserați în structură pentru structura MOF-M-PDSA

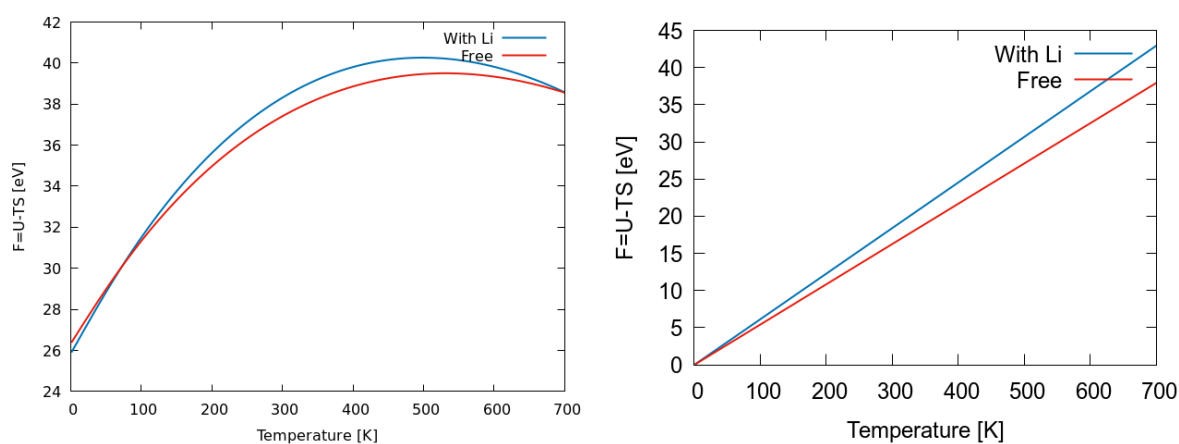


Figura 9: Potențiale termodinamice pentru MOF M-PDSA. Energia liberă pentru componenta vibrațională, cu și fără atomi de Li inserați în structură. Stanga: componenta vibrațională; dreapta: componenta de translație.

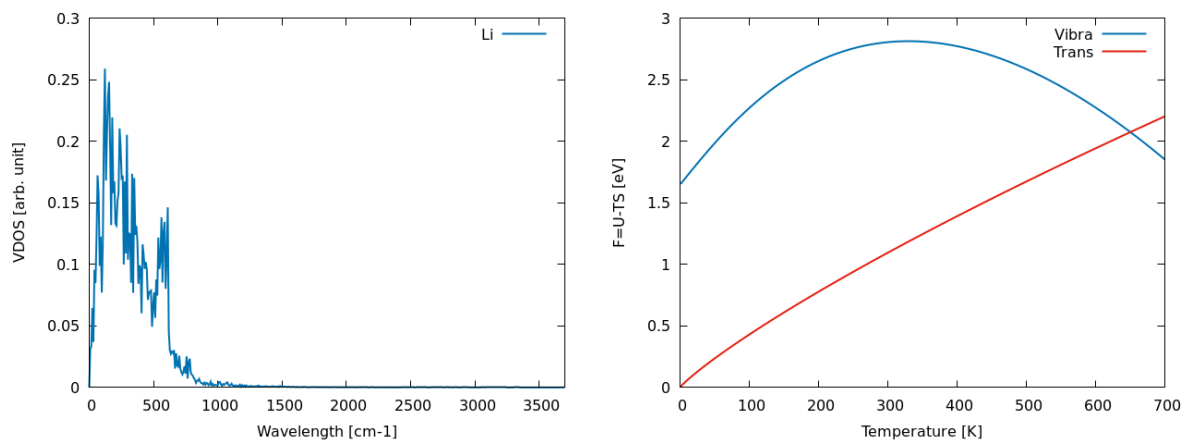


Figura 10: Densitatea de stări vibraționale (stanga) respectiv energia liberă de vibrație/ translație pentru atomii de Li din structură

mici/zero sunt asociate cu probabilitate de translație ridicată, i.e. corespunzând situsurilor unde Li este legat slab si unde migrația este posibilă. Mentionăm ca la temperatura camerei energia de translație pe grad de libertate este de aproximativ 0.025 eV, i.e. sub 200 cm-1.

Structura VBDOS este reflectată în structura potențialilor termodinamice prezente în Figura 3.2 - dreapta. Se remarca o stabilitate mare la temperatura camerei pentru componenta vibrațională, respectiv o dependență quasi-lineară pentru translație. Prima este o consecință a valorilor mari ale VDOS în zona sub 500 cm-1 (aproximativ 200 cm-1 - temperatura camerei). Este de remarcat totuși a modificare importantă a valorilor la temperaturi în jurul 300 K ceea ce sugerează o dependență puternică de temperatură pentru dinamica Li în acest tip de MOF.

### 3.3 MOF - P-PDSA

Structura geometrică este reprezentată în Figura 3.3. sistemul este sintetizat recent la UCL - Louvainla Neuve, Belgia; structura a fost determinată prin raze X în parteneriat cu grupul nostru.

În urma dinamicii de tip Verlet a fost calculată densitatea de stări vibraționale. Datele sunt reprezentate în Figura 3.3. Rezultatele au fost analizate atât în prezența cât și în absența atomilor de Li (oxidat/reduc). Pe lângă diferențele importante la frecvențe mari (i.e. peste 300 cm-1) se remarcă diferențe foarte mari în zona de la 1500 cm-1. Mai precis, prezența Li în structură are ca efect atenuarea vibrațiilor în această regiune, cu efecte care vor fi evidente în analiza energiei libere de vibrație. alte diferențe vizibile la numere de undă mai mici deși pot fi distinse cu claritate nu au un impact suficient de mare asupra VDOS.

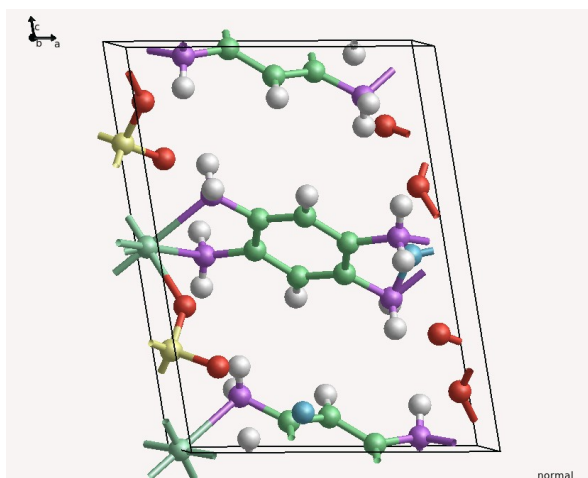


Figura 11: Structura geometrică MOF P-PDSA

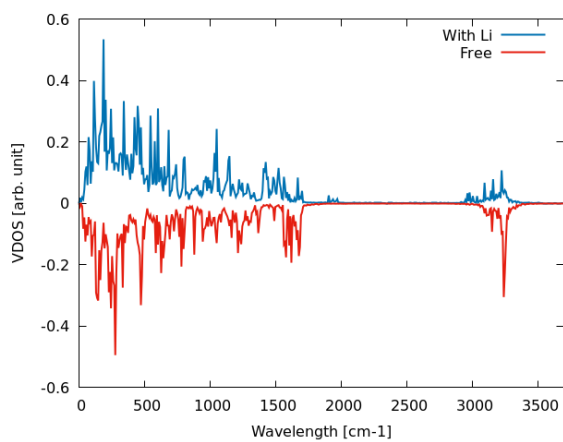


Figura 12: VDOS cu și fără atomi de Li inserați în structură pentru structura MOF-p PDSA.

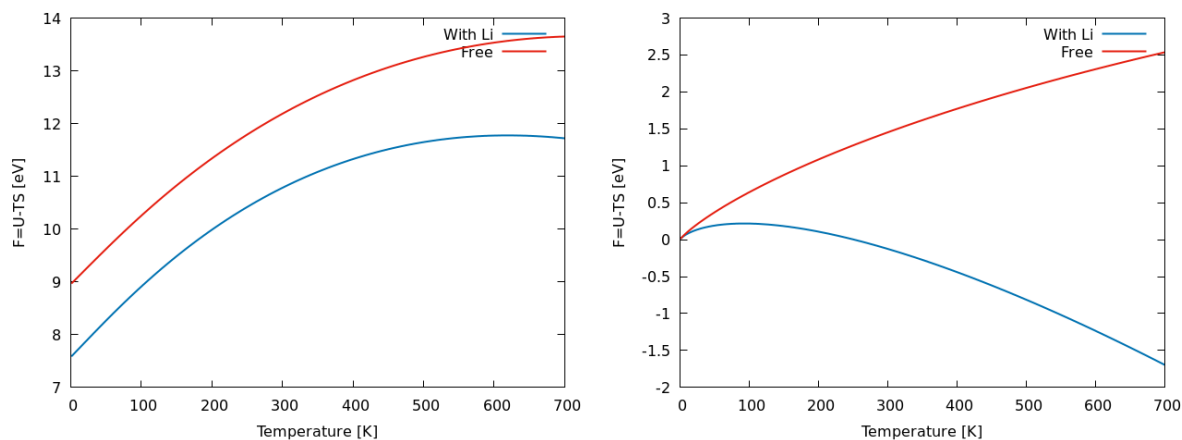


Figura 13: Potențiale termodinamice pentru MOF p-PDSA. Energia liberă pentru componenta vibrațională, cu și fără atomi de Li inserați în structură. Stanga: componenta vibrațională; dreapta: componenta de translație.

Energia liberă pentru mișcare de vibrație în fiecare caz separat a fost calculată pentru toate stările de oxidare; datele sunt reprezentate în Figura 3.3. Se remarcă dependența quadratică, cu sistemul care conține Li fiind mai stabil. diferența de energie este de aproximativ 1.5 eV și este relativ constantă pe tot intervalul de temperatură. Tendința de creștere a diferenței se manifestă doar la temperaturi care sunt neinteresante din punct de vedere al aplicațiilor (i.e. peste 500 K).

Prin analiza stărilor VBDOs la frecvență nulă (i.e. în practică sun valoarea de 10 cm<sup>-1</sup>) au fost calculate și valorile energiei libere de translație. În acest caz se remarcă o comportare foarte interesantă, non-lineară, cu o puternică tendință descendentă în cazul sistemului care conține Li. În acest caz contribuția translațională este de aproximativ -1 eV la temperatura camerei, față de aproximativ 1 eV în cazul sistemului fără Li. Rezultatele arată în mod concludent rolul stabilizator al Li în cursul migrației acestuia prin sistem. În cazul de față numărul de atomi de Li (i.e. N=2) este probabil subestimat, ceea ce conduce la o libertate de migrare foarte mare a Li în interiorul structurii. Acest fapt are ca și efect stabilizarea energetică a structurii așa cum este indicat și de către datele de analiză vibrațională. Prin urmare, migrația Li în procesul de oxidare/reducere are un efect stabilizator asupra electrodului, ceea ce constituie un rezultat foarte important din punct de vedere practic. Rezultatele sunt în curs de analiza/repetare pentru eliminarea posibilelor erori.

Datele proiectate pe atomul de Li sunt prezentate în Figura 3.3.

Se remarcă o structură diferită față de cea obținută pentru MOF-M, cu o densitate de stări vibraționale mai mare la frecvențe mici. Potențialele termodinamice în acest caz indică o probabilitate mult mai mare

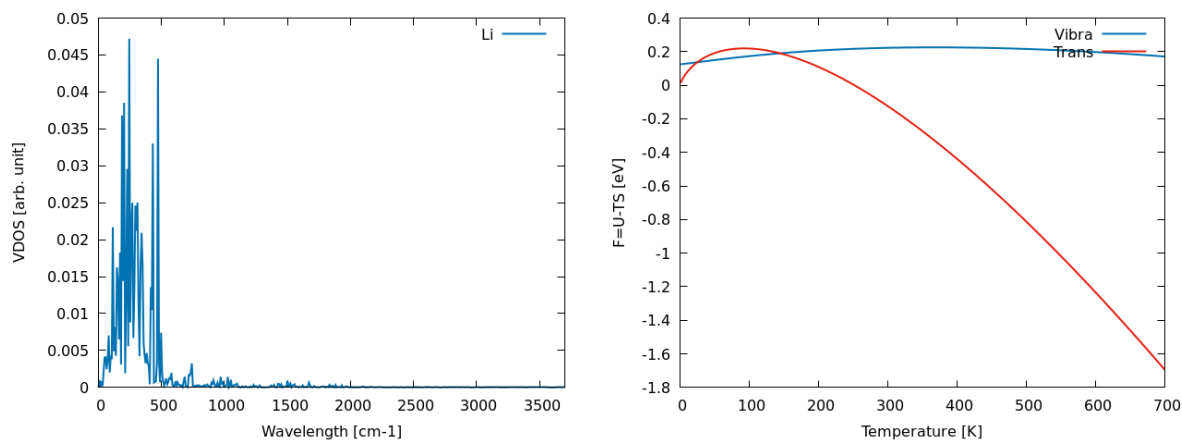


Figura 14: Densitatea de stări vibraționale (stanga) respectiv energia liberă de vibrație/ translație pentru atomii de Li din structură

de translație a atomilor de Li la temperatura camerei. Acest comportament calitativ diferit indică o probabilitate de migrare foarte diferită între MOF-M și MOF-p ceea ce impune o serie de investigații experimentale în vederea corelării acestor date cu experimentul pentru o înțelegere mai precisă.

### 3.4 MOF - O-PDSA

Structura geometrică este reprezentată în Figura 3.4. sistemul este sintetizat recent la UCL - Louvainla Neuve, Belgia; structura a fost determinată prin raze X în parteneriat cu grupul nostru.

În urma dinamicii de tip Nose a fost calculată densitatea de stări vibraționale. Datele sunt reprezentate în Figura 3.4. Rezultatele au fost analizate atât în prezența cât și în absența atomilor de Li (oxidat/reduc). Modificările VDOS în prezența Li prezintă aceleași caracteristici generale ca în cazurile menționate anterior. Cu toate acestea diferențele la frecvențe mici sunt semnificativ mai importante în acest sistem, mai ales în regiunea 1000-1500 cm<sup>-1</sup>. O posibilă acuză a acestui efect a fost atribuită structurii MOF, care formează plane paralele de sisteme organice (ringuri  $\pi$ ) care prin interacțiune pot modifica puternic vibrațiile în zona respectivă.

Energia liberă în fiecare caz separat a fost calculată pentru toate stările de oxidare; datele sunt reprezentate în Figura 3.4. Modificările importante în structura de vibrație se reflectă în modificările foarte mari ale energiei libere de vibrație în prezența / absența Li în structură. Mai precis, valorile diferențelor tipice sunt de ordinul a 10 eV indicând un efect de destabilizare foarte puternic precum și o modificare semnificativă a potențialului de electrod. Rezultatele sunt extrem de interesante și pe moment suntem în curs de verificare a calculelor având în vedere valorile extreme obținute în acest caz. Nu putem



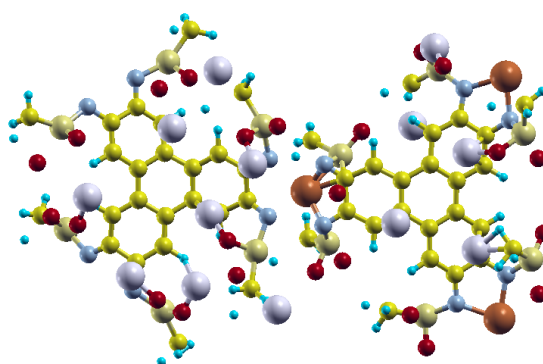


Figura 15: Structura geometrică pentru MOF-ul derivat o-PDSA

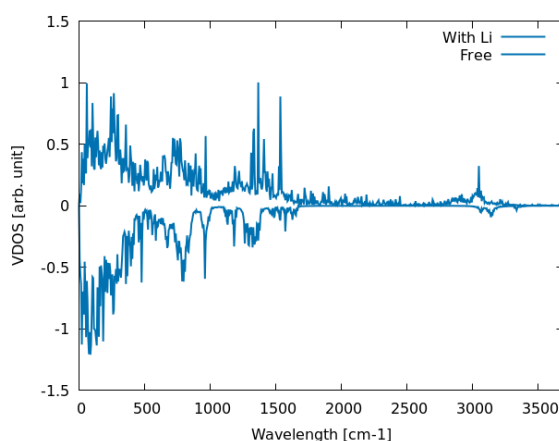


Figura 16: VDOS cu si fara atomi de Li inserati in structură MOF derivat din o-PDSA.

excluce posibilitatea unei erori de calcul/model pentru analiza finală a datelor.

Prin analiza stărilor VBDOs la frecvență nulă (i.e. în practică sub valoarea de 10 cm-1) au fost calculate și valorile energiei libere de translație. În acest caz valorile se încadrează în limitele normale, cu diferențe de ordinul a 2 eV la temperatura camerei (i.e. 300 K). Efectul de destabilizare este produs și în acest caz prin inserarea de Li în structură ceea ce confirmă tendința generală obținută în cazul tuturor sistemelor investigate.

Datele proiectate pe atomul de Li sunt prezentate în Figura 3.4. O discuție similară cu cea din secțiunea MOF-M indică același tip de dependență de temperatură pentru atomii de Li, cu stabilizare în jurul 350 K. Valorile sunt mai mici comparativ cu studiul anterior, cauza acestei modificări rămîne pe moment neelucidată.

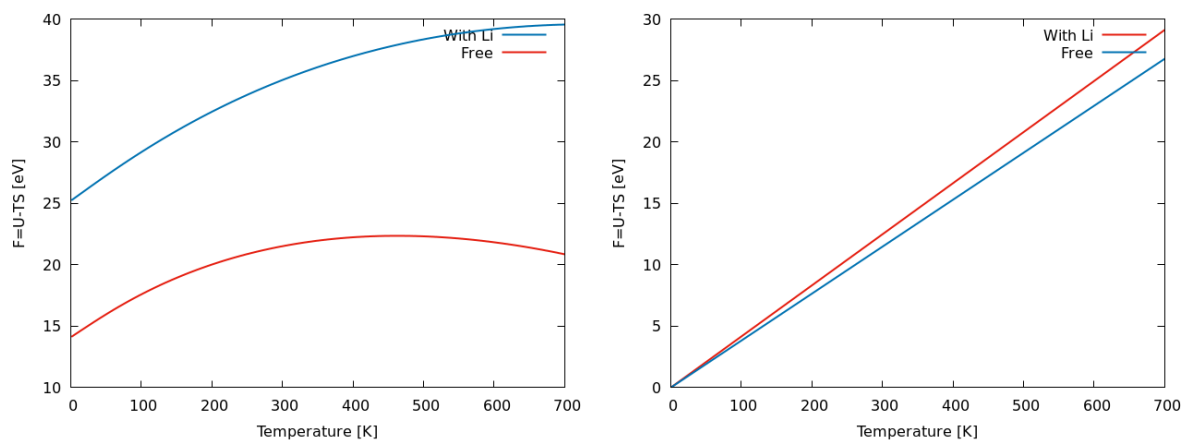


Figura 17: Potențiale termodinamice pentru o-PDSA. Free energy, cu și fără atomi de Li inserați în structură. Stanga: componenta vibrațională; dreapta: componenta de translație.

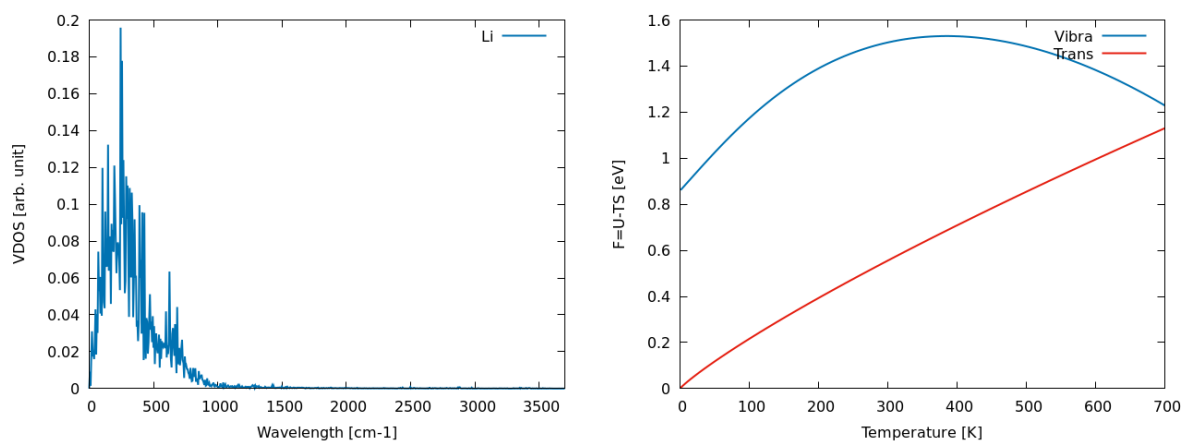


Figura 18: Densitatea de stări vibraționale (stanga) respectiv energia liberă de vibrație/ translație pentru atomii de Li din structură MOF-o

În concluzie, în cadrul activității A3.2 au fost aplicate metodele și software-ul dezvoltat în etapele anterioare ale proiectului în vederea studierii efectelor dinamice în MOF. Ca și sisteme de analiza am utilizat structuri în curs de investigare, i.e. care prezintă interes în vederea publicării în viitor. Cele trei sisteme sunt MOF-uri cu structuri bazate pe sulfonamide. În fiecare caz am determinat rolul Li în creșterea/scăderea energiei libere a sistemului, care poate duce la stabilizarea/destabilizarea energetică și/sau la modificarea potențialului electrochimic al celulei prin compensarea diferențelor de energie. Toate analizele s-au bazat pe rezultate produse integral de programul dezvoltat de noi.

Modelele tipice în fiecare caz au și elemente comune, cum sunt dependența quadratică de temperatură a energiei libere, respectiv dependența lineară în cazul energiei de translație. Diferențele între energiile libere în fiecare MOF arată modificări semnificative pentru fiecare sistem în parte, cu modificări ale energiei libere care merg de la sub 1 eV la 5 eV. Aceste valori sunt foarte importante din punct de vedere al aplicațiilor practice deoarece pot indica două elemente: (i) modificarea semnificativă a potențialului de electrod și/sau dependența sa de temperatură; (ii) dezechilibrarea structurii din punct de vedere energetic cu posibilitatea de distrugere a sa pe parcursul utilizării materialului ca electrod. În fiecare caz concluziile sunt specifice, cu mai multe aplicații potențiale.

## 4 Management si diseminare (A3.3)

## 5 Sumar al progresului (livrabile realizate, indicatori de rezultat, diseminarea rezultatelor)

A fost finalizată dezvoltarea și testarea codului pentru analiza dinamicii la scară nanoscopică în structurile de tip MOF, pornind de la datele de dinamică moleculară livrate de SIESTA. Acesta a fost testat și rezultatele validate prin publicare în *Electrochimica Acta*.

Protocolul de studiu a fost aplicat la trei structuri de tip MOF utilizate ca electrozi. Pe baza datelor au fost propuse și analizate modele dinamice pentru analiza contribuțiilor mișcării de vibrație/translație la energia liberă totală a MOF - cu aplicații în determinarea corecțiilor aduse potențialului electrochimic respectiv analiza stabilității termodinamice a MOF-urilor. electronică în MOF-CSA de mai multe tipuri și au fost evidențiați factorii ce pot influența conductibilitatea și sau stabilitate termodinamică.

Aceste rezultate corespund graficului de realizare pentru atingerea obiectivelor proiectului.

### Milestones atinse:

- Elaborarea/testarea unui cod pentru analiza proprietatilor termodinamice; validarea acestuia s-a făcut prin publicarea a două articole în *Electrochimica Acta*. Programul este scris in fortran 77/90, are aproximativ 5000 de linii si este structurat in 50 subrutine.
- Analiza influenței pe care dinamica la scara nanoscopica respectiv temperatura o au asupra parametrilor electrochimici si de stabilitate ale electrozilor de tip MOF a fost făcuta pe baza codului dezvoltat în cadrul proiectului.

Diseminarea a fost făcută conform planului de diseminare, în principal prin conferințe și articole științifice. Participare la conferinta internațională PIM 2023 cu prezentarea orală "Vibrational contributions to electrochemical potential of MOF electrodes". (vezi detalii:

<http://pim.itim-cj.ro/pages/programme.html> )

Au fost publicate două articole pe tema proiectului, după cum urmează:

- un articol în colaborare cu grupul Prof. A. Vald, UCL, Belgia (*Science Advances*).
- două articole realizate exclusiv în instituția gazdă (*Electrochimica Acta*) și există date pentru redactarea celui de-al treilea -toate acestea fiind bazate exclusiv pe date produse de software-ul dezvoltat in cadrul proiectului.

## 6 Rezumat executiv al activităților realizate

### Dezvoltare de produs software pentru analiza dinamicii în structuri de tip MOF

Datele sunt publicate în articole ISI, finalizate și/sau în curs de finalizare. Codul pentru analiza dinamicii la scară nanoscopică în structuri MOF: a fost implementată analiza prin transformată Fourier a traiectoriilor obținute prin dinamică ab-initio / DFT sau mecanică moleculară. A fost implementată analiza datelor pentru vibrații respectiv translații și au fost implementate subrutinele de analiza termodinamică.

### Investigații de dinamică la scară nanoscopică în MOF

Pentru testare am utilizat sisteme cunoscute/ analizate anterior pentru care am efectuat calcule de benchmark și comparații cu rezultate experimentale din literatură (i.e. JACS). Acestea au fost validate prin publicare.

### Analiza stabilității termodinamice a structurilor MOF

Codul final a fost aplicat la studiul a trei structuri de tip MOF pentru analiza preliminară a datelor din perspectiva stabilității termodinamice și a funcționării structurilor MOF ca și electrozi.

### Livrabile/rezultate

- trei articole ISI pe tema proiectului (Science Advances, Electrochimica Acta)
- cod pentru analiza proprietăților termodinamice ale MOF pe baza datelor de dinamică moleculară
- participare la conferință internațională
- studii pentru o serie de compusi care sunt rezumate în prezentul raport

Director de proiect

Cluj-Napoca

Dr. Cristian Morari

3.12.2023

*C. Morari.*

## Referințe

- [1] Urban, A.; Seo, D. H.; Ceder, G., Computational understanding of Li-ion batteries, *npj Computational Materials* 2016, 2, 16002. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2016.2>
- [2] Ordejón, .; Artacho, E.; Soler, J. M., Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems, *Phys. Rev. B* 1996, 53, R10441. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10441>
- [3] Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P., The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002, 14, 2745. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/302>
- [4] McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1976.
- [5] Lin, S. T.; Maiti, P. K.; Goddard, W. A., Two-Phase Thermodynamic Model for Efficient and Accurate Absolute Entropy of Water from Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 8191–8198. <https://doi.org/10.1021/jp103120q>
- [6] A. R. Leach, *Molecular modelling*, Prentice Hall, 2001.
- [7] Morari, C.; Buimaga-Iarinca, L.; Turcu, R. V. F., On the contribution of phonons to electrochemical potential of Li-ion metal-organic frameworks, *Electrochimica Acta* 2023, 439, 141734. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141734>
- [8] Rambabu, D.; Lakraychi, A. E.; Wang, J.; Sieuw, L.; Gupta, D.; Apostol, P.; Chanteux, G.; Goossens, T.; Robeyns, K.; Vlad, A., An Electrically Conducting Li-Ion Metal–Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.* 2021, 143, 30, 11641–11650. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c04591>
- [9] Nosé, S., A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods, *Journal of Chemical Physics* 1984, 81, 511–519. <https://doi.org/10.1063/1.447334>
- [10] Troullier, N.; Martins, J. L. Structural and Electronic Properties of  $C_{60}$ . *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 1754 - 1765.
- [11] J. P. Perdew et al, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008)
- [12] J. Quertinmont, A. Carletta, N. A. Tumanov, T. Leyssens, J. Wouters, and B. Champagne, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 6898–6908