



Ricerca di Sistema elettrico

Energie di formazione e struttura elettronica del MeNiMnO_2 (con $\text{Me} = \text{Li}$ o Na)

Adriano Mosca Conte, Olivia Pulci, Massimo Celino (ENEA), Pier
Paolo Prosini, Francesco Buonocore

ENERGIE DI FORMAZIONE E STRUTTURA ELETTRONICA DEL MeNiMnO_2 (con Me = Li o Na)

Adriano Mosca Conte¹, Olivia Pulci², Massimo Celino³, Pier Paolo Prosinì³, Francesco Buonocore³

1. ISC-CNR
2. University of Rome Tor Vergata
3. ENEA

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

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

Work package: *“WP1 - Accumulo elettrochimico”*

Linea di attività: LA43 - *Calcoli teorici su materiali elettrodi e loro interfaccia con l'elettrolita 1*

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone

Responsabile del Work package: Pier Paolo Prosinì

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione ENEA-Università di Tor Vergata dal titolo *“Calcoli teorici su materiali elettrodi e loro interfaccia con l'elettrolita”*

Responsabile scientifico ENEA: Francesco Buonocore ENEA

Responsabile scientifico Tor Vergata: Prof.ssa Olivia Pulci

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Descrizione delle attività svolte e risultati.....	5
2.1 <i>Metodologia</i>	5
2.2 Risultati: BATTERIE AL LITIO	6
2.3 Risultati: BATTERIE AL SODIO	10
3 Conclusioni	12
4 Riferimenti bibliografici	13
5 Abbreviazioni ed acronimi	13

Sommario

Le attività del primo anno si sono concentrate nello studio basato su calcoli a principi primi delle proprietà elettroniche del cristallo base MeNiMnO_2 (con $\text{Me} = \text{Li}$ o Na). Infatti, i calcoli a principi primi sono uno degli strumenti più adeguati per lo studio delle proprietà elettroniche dei materiali. In questa annualità sono state valutate le energie di formazione, e sono state determinate l'energia delle bande elettroniche di valenza e di conduzione del cristallo base, in modo da individuare i fenomeni alla base del movimento di elettroni all'interno del materiale al fine dell'uso di questi cristalli come materiale catodico di batterie a sodio o litio. Infatti, la presenza di bande di conduzione vicino al livello di Fermi agevola il trasferimento elettronico all'interno del materiale abbassando la resistenza elettrica, con il conseguente miglioramento delle prestazioni elettrochimiche.

Sono stati investigati un cristallo per ciascun metallo alcalino per i quali sono state trovate almeno due fasi magnetiche per ciascun sistema. Le due fasi sembrano coesistere a temperatura ambiente in quanto la loro differenza in energia, calcolata per atomo, è inferiore all'energia termica a temperatura ambiente. Un importante risultato dei nostri conti è che il cristallo con $\text{Me}=\text{Li}$ è semiconduttore, mentre il cristallo con $\text{Me}=\text{Na}$ è metallico. Entrambe le strutture hanno energia di formazione negativa e quindi sono stabili. Per $\text{Me}=\text{Li}$ la bassa dispersione delle bande di conduzione vicino al livello di Fermi, che si presentano quindi come piuttosto piatte, indica però una resistenza elettrica del cristallo non piccola. Invece per $\text{Me}=\text{Na}$ la presenza di bande di conduzione vicino al livello di Fermi agevola il trasferimento elettronico all'interno del materiale abbassando la resistenza elettrica. I risultati ottenuti andranno validati mediante l'utilizzo di potenziali di scambio e correlazione più appropriati, quali DFT+U o potenziali ibridi.

Queste informazioni saranno utilizzate nella prossima annualità per valutare come piccole quantità di eteroatomi droganti possano influenzare la struttura elettronica del cristallo base.

1 Introduzione

In questa relazione analizziamo la struttura e le proprietà elettroniche dei cristalli base NaMnO_2 (nel seguito indicato anche con P2-Na) e $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (T2-Li) con calcoli basati sulla teoria del funzionale della densità (calcoli DFT o a principi primi). Nell'articolo di Prosini e coautori [1] è stato evidenziato che il catodo della batteria al sodio con formula $\text{NaLi}_{0.2}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_6$ ($\delta \approx 2$) che cristallizza secondo la struttura esagonale P2, è in grado di ciclare reversibilmente lo ione sodio. Il fine di questo studio è di caratterizzare il cristallo base utilizzato come catodo nella batteria al sodio. Il confronto con un analogo materiale contenente lo ione Li consente di determinare le differenze di prestazioni tra batterie al sodio e quelle al litio. I calcoli sono stati eseguiti sul cluster di calcolo CRESCO6 della infrastruttura di calcolo ENEAGRID di ENEA.

In questa annualità sono calcolate le energie di formazione dei cristalli per valutarne la stabilità ed è stata determinata l'energia delle bande elettroniche di valenza e di conduzione del cristallo base, in modo da individuare i fenomeni alla base del movimento di elettroni all'interno del materiale. Infatti, la presenza di bande di conduzione vicino al livello di Fermi agevola il trasferimento elettronico all'interno del materiale abbassando la resistenza elettrica, e quindi migliora le prestazioni elettrochimiche del materiale.

Nei nostri conti teniamo conto del magnetismo del materiale per individuare le configurazioni elettroniche a più bassa energia, e quindi più stabili. Queste informazioni saranno utilizzate nella prossima annualità per valutare come piccole quantità di eteroatomi droganti (quali Ti, Zn e Cu) possano influenzare la struttura elettronica del cristallo base.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologia

Per la determinazione della geometria di equilibrio dei sistemi per energy storage qui studiati abbiamo fatto uso della teoria del funzionale della densità (DFT), una teoria in principio esatta per lo studio delle proprietà di stato fondamentale dei sistemi di elettroni e ioni interagenti, e per la quale Walter Kohn è stato insignito del premio Nobel per la Chimica nel 1998 [2]. Abbiamo quindi risolto le equazioni di Kohn-Sham [3]:

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

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 [4]. Le funzioni d'onda sono sviluppate su un set di onde piane. Il cut-off usato per l'espansione è 80 Ry. Il mesh di punti k usata per il sampling della zona di Brillouin è $4 \times 4 \times 1$ nel conto self-consistent. La densità degli stati (DOS) e la densità degli stati proiettata (PDOS) sono state calcolate usando un mesh di $8 \times 8 \times 2$ punti k . Lo scambio e correlazione è stato approssimato con il funzionale GGA PBE [5]. Interazioni di van der Waals sono incluse attraverso la correzione empirica di GRIMME [6]. Ulteriori calcoli con pseudopotenziali ibridi (HSE06, PBE0) e con PBE+U sono previsti, per avere una migliore descrizione dello scambio e della correlazione elettronica.

2.2 Risultati: BATTERIE AL LITIO

La geometria della cella primitiva di $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ è stata ottenuta seguendo le indicazioni di Paulsen et al. [6] basate sui risultati di misure di diffrazione a raggi X. La cella ha simmetria T2, contiene 44 atomi (24 O, 8 Mn, 4 Ni, 8 Li) ed è mostrata in Fig.1. Ogni atomo di litio è legato a 4 ossigeni, con una distanza di legame di circa $d_{\text{Li-O}} = 2.4 \text{ \AA}$. Gli ioni Litio si intercalano tra i piani dei metalli (Ni o Mn) che distano circa 5 \AA . Due configurazioni di spin sono state ottenute, quasi con la stessa geometria ma con gli spin ordinati in modo diverso, come si vede dal confronto tra Fig.2 e Fig.3. Le distanze interatomiche caratteristiche del cristallo sono riportate nella Tabella 2, e variano molto poco tra le due fasi.

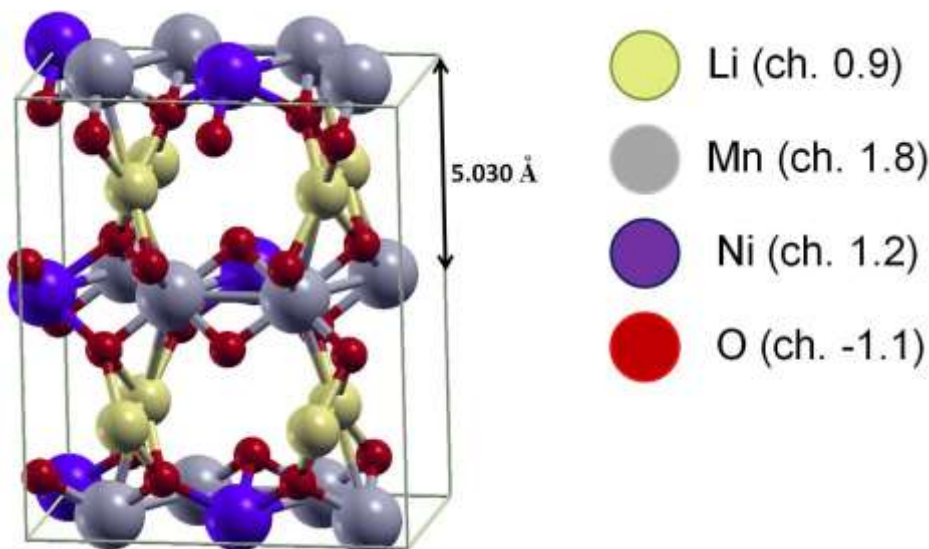


Figura 1. Rappresentazione stick and ball della cella unitaria di $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (T2-Li). Le due configurazioni geometriche per le due fasi magnetiche sono simili.

Le due configurazioni sono entrambe ferromagnetiche in quanto Mn è la specie atomica con il momento magnetico di spin più grande ($2.4 \mu_B$) e gli atomi Mn hanno tutti spin parallelo. Le due configurazioni differiscono in quanto il momento magnetico di spin degli atomi di Nickel (Ni) è antiparallelo (la quale configurazione denomineremo convenzionalmente di tipo 1) o parallelo (configurazione che analogamente chiameremo di tipo 2) al momento magnetico degli atomi di Manganese (Mn). Il momento magnetico di spin di Ni è $1.3 \mu_B$ nella configurazione ferromagnetica (FM) di tipo 1 (o FM1) e $1.6 \mu_B$ in quella di tipo 2 (FM2).

Tabella 1. Prima colonna: Energie di formazione di $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ e di NaMnO_2 calcolate secondo eq.2. Seconda colonna: differenza di energia tra le configurazioni ferromagnetiche e antiferromagnetiche per la cella P2-Na, e tra le configurazioni FM1 e FM2 per la T2-Li.

	$E_{\text{form}}/\text{atom}$ (eV)	ΔE (eV)
T2-Li	-1.9	0.5
P2-Na	-1.7	-0.01

La configurazione con più bassa energia della cella è quella FM di tipo 1, che è più stabile di 0.5 eV/cella rispetto alla configurazione FM di tipo 2. La configurazione antiferromagnetica, in cui atomi vicini hanno momento di spin invertito, non è stata trovata essere stabile. È stata calcolata la distribuzione elettronica tramite integrazione della densità di carica intorno ai singoli ioni (metodo di Bader), i cui risultati sono visibili in Figura 1. Da questi calcoli risulta che gli atomi di Li perdono circa un elettrone portandosi in una configurazione di otetto completo. Questo spiega per quale motivo il loro momento magnetico di spin risulta quasi nullo (vedi Figura 2 e 3) e anche il loro contributo alla magnetizzazione risulta trascurabile (vedi PDOS in Figura 5). Questo è in accordo col loro numero di ossidazione. Gli atomi di Mn invece perdono circa 2 elettroni. Questa in effetti è una delle forme ioniche in cui tende a trovarsi l'atomo di Mn nei composti (+2 o +4). Nell'approssimazione di atomo isolato, gli atomi di Mn si troverebbero in questo modo con 5 elettroni di valenza (2 nell'orbitale *s* e 3 negli orbitali *d*) e secondo la prima regola di Hund il loro momento magnetico di spin potrebbe variare tra 3 e 5 μ_B a seconda che un elettrone venga promosso da *s* a *d* o meno.

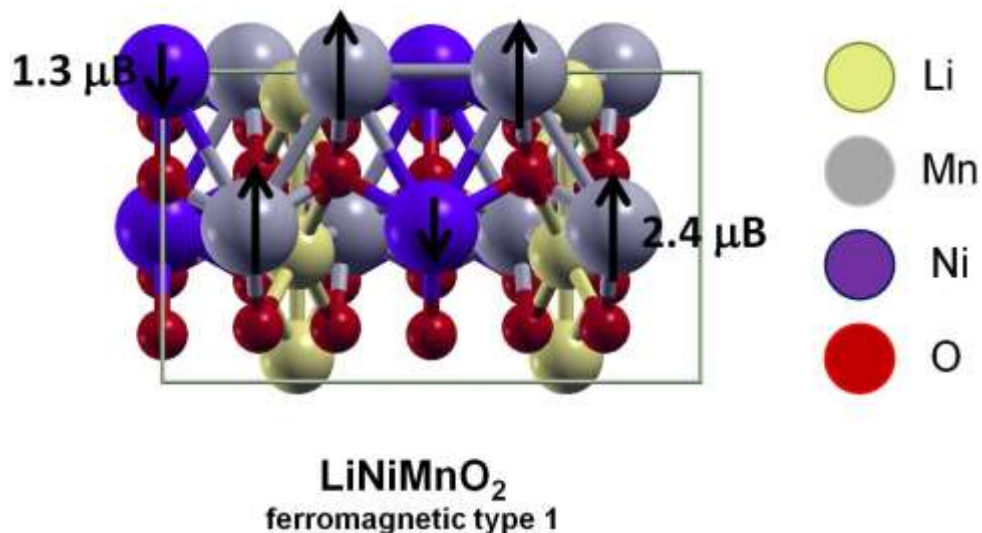


Figura 2. Vista dall'alto della configurazione atomica e dei momenti magnetici di spin della cella unitaria di $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (T2-Li) nella configurazione ferromagnetica di tipo 1. Per maggiore chiarezza, non sono riportati nella figura i momenti magnetici di spin inferiori a $0.1 \mu_B$ come quelli degli atomi di O ($0.03 \mu_B$) e di Li ($0.002 \mu_B$).

Tabella 2. Distanze interatomiche nella cella unitaria della configurazione T2 di LiNiMnO_2 nelle fasi ferromagnetiche (FM) di tipo 1 e 2.

	FM1	FM2
$d_{\text{Li-Li}}$	2.475 Å	2.475 Å
$d_{\text{Li-O}}$	1.983 Å	1.991 Å
$d_{\text{O-Mn}}$	1.890 Å	1.886 Å
$d_{\text{O-Ni}}$	2.039 Å	1.995 Å

Questa approssimazione non si può applicare in maniera rigorosa a un solido, però gli orbitali *d* sono molto localizzati intorno al nucleo dell'atomo di Mn e questo fa sì che comunque gli atomi di Mn tendano ad avere un comportamento magnetico massimizzando il momento di spin. Infatti, secondo i nostri calcoli, integrando la densità di spin in una zona intorno agli atomi di Mn si ottiene un valore di $2.4 \mu_B$. Gli atomi di

ossigeno attraggono solo una frazione di elettrone, e ragionando sempre in termini di atomo isolato non completano l'ottetto. Non avendo però l'atomo di ossigeno orbitali *d* semi-occupati, le argomentazioni precedenti riguardanti le regole di Hund non si possono applicare, e infatti il momento magnetico di spin degli atomi di O è molto piccolo ($0.09 \mu_B$). L'energia di formazione è stata calcolata dalla differenza dell'energia totale della cella e quella dei suoi costituenti, presi nella forma stabile a temperatura ambiente. Ad esempio, per il sistema $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ l'energia di formazione per atomo è stata calcolata da:

$$E_{\text{form}}(\text{T2-Li}) = [E_{\text{T2-Li}} - n_{\text{Mn}} \cdot E_{\text{Mn-bulk}} - n_{\text{Ni}} \cdot E_{\text{Ni-bulk}} - n_{\text{Li}} \cdot E_{\text{Li-bulk}} - n_{\text{O}} \cdot 0.5 \cdot E_{\text{O}_2}] / n_{\text{TOT}} \quad (2)$$

dove $E_{\text{T2-Li}}$ è l'energia totale del cristallo base T2-Li, $E_{\text{X-bulk}}$ è l'energia per atomo del cristallo bulk della specie X (Ni, Mn, or Li), e n_{X} e n_{TOT} sono il numero di atomi della specie X ed il numero di atomi totali contenuti nel cristallo base T2-Li, rispettivamente. L'energia di formazione per atomo della cella T2-Li è pari a -1.9 eV/atomo, come riportato nella tabella 1. Essendo negativa, il cristallo è stabile.

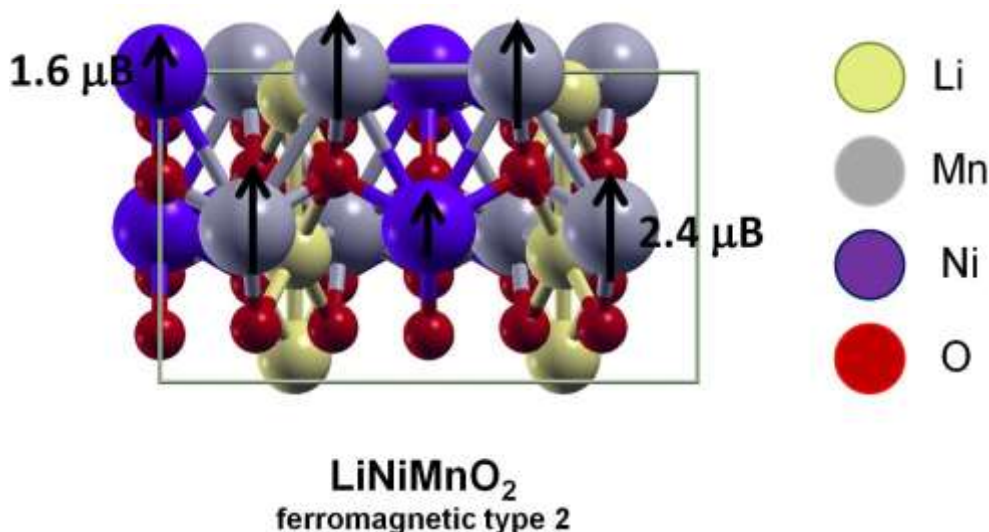


Figura 3. Vista dall'alto della configurazione atomica e dei momenti magnetici di spin della cella unitaria di $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (T2-Li) nella configurazione ferromagnetica di tipo 2. Per maggiore chiarezza, non sono riportati nella figura i momenti magnetici di spin inferiori a $0.1 \mu_B$ come quelli degli atomi di O ($0.09 \mu_B$) e di Li ($0.004 \mu_B$).

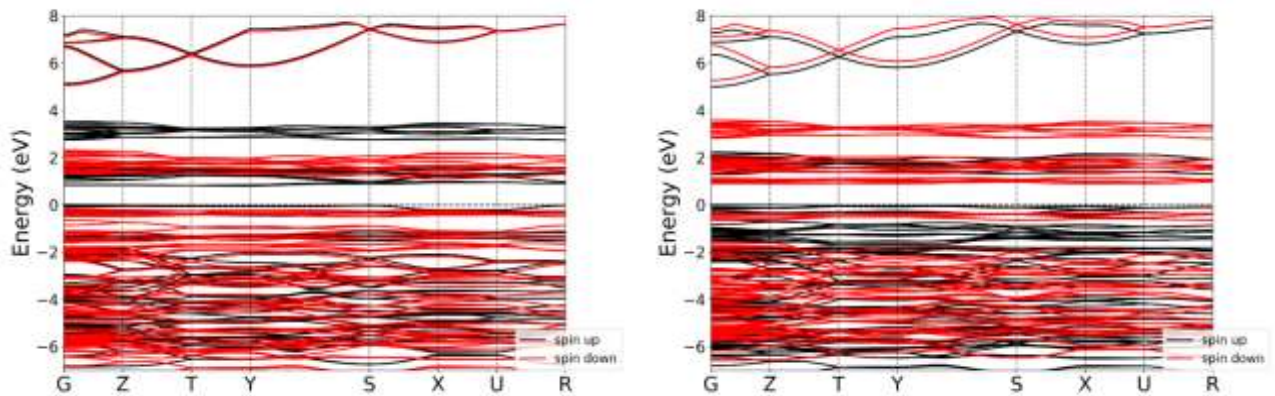


Figura 4. Strutture elettroniche del $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (T2-Li) nelle fasi FM di tipo 1 (pannello di sinistra) e 2 (pannello di destra). In nero le bande con spin up, in rosso con spin down.

La struttura a bande del cristallo T2-Li è mostrata in Figura 4. Entrambe le fasi hanno una gap energetica tra bande piene e bande vuote. La gap energetica prevista con lo scambio-correlazione PBE è 0.85 eV nella fase FM di tipo 1 e 0.9 eV nella fase FM di tipo 2. La presenza di bande di conduzione parzialmente occupate è in generale importante ai fini delle prestazioni elettrochimiche. Infatti, la presenza di bande di conduzione vicino al livello di Fermi agevola il trasferimento elettronico all'interno del materiale abbassando la resistenza elettrica. La presenza di un gap indica che il materiale è semiconduttore. La bassa dispersione delle bande di conduzione vicino al livello di Fermi, che si presentano quindi come piuttosto piatte, indica però una resistenza elettrica del cristallo non piccola. Infatti, bande a larga dispersione sono connesse a buone proprietà conduttive, e viceversa bande a bassa dispersione implicano bassa conduzione elettrica. Tuttavia, l'effetto dei droganti, che è da studiare nel corso del secondo anno, potrebbe cambiare lo scenario. La densità degli stati proiettata (PDOS) per T2-Li è mostrata in Figura 5. Dalla asimmetria degli stati con spin-up e spin-down, è evidente che il ferromagnetismo sia indotto dalle specie Mn e Ni. In entrambe le fasi si osservano una forte ibridazione tra gli stati Ni-3d, Mn-3d e O-2p e che le densità degli stati Ni-3d sotto il livello di Fermi, posto a 0 eV, e degli stati Mn-3d sopra il livello di Fermi sono particolarmente intense. La polarizzazione della banda appena sopra l'energia di Fermi è spin-up nella fase FM di tipo 1 e spin-down nella fase FM di tipo 2. Si è trovato che nella fase più stabile che è FM di tipo 1 la magnetizzazione totale della cella T2-Li è $16.2\mu_B/\text{cella}$. Invece, nella fase FM di tipo 2 essa è $32.0\mu_B/\text{cell}$.

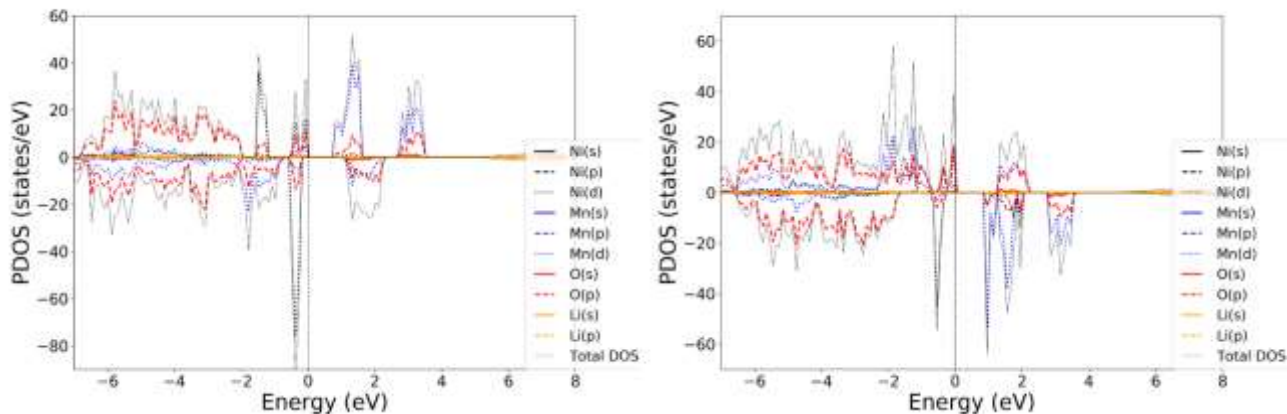


Figura 5. Densità degli stati proiettata (PDOS) di $\text{Li}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ (T2-Li) nelle fasi FM di tipo 1 (pannello di sinistra) e 2 (pannello di destra). La PDOS relativa agli stati spin up (down) è stata posta positiva(negativa).

2.3 Risultati: BATTERIE AL SODIO

Per quanto riguarda i gruppi catodici delle batterie al sodio, è stato preso come modello preliminare la fase P2 della struttura MnNaO_2 (o P2-Na), determinata tramite diffrazione a raggi X da Paulsen e coautori [7]. La struttura è costituita da 8 layers esagonali sovrapposti, come è possibile osservare in Fig. 6 e come descritto in Ref.[8]. È stata considerata sia la configurazione ferromagnetica (FM) che antiferromagnetica (AF) ottenuta mettendo in direzione opposta i momenti magnetici di spin degli atomi di manganese non complanari. La distanza tra i layers metallici (Mn) è di 5.414 Å in fase ferromagnetica e 5.415 Å in quella antiferromagnetica. Il fatto che gli atomi di Mn non complanari siano abbastanza distanti tra loro e siano intervallati da 3 strati atomici di specie diversa fa sì che la differenza in energia totale tra la fase ferromagnetica e antiferromagnetica sia relativamente bassa: l'energia totale della configurazione FM risulta più bassa di 1 meV/atomo. Sarà oggetto di ricerca per il prossimo anno scoprire se la struttura si mantiene ferromagnetica anche a più basse concentrazioni di Na. Anche le distanze interatomiche variano di pochissimo tra le due fasi, come mostrato in Tabella 3.

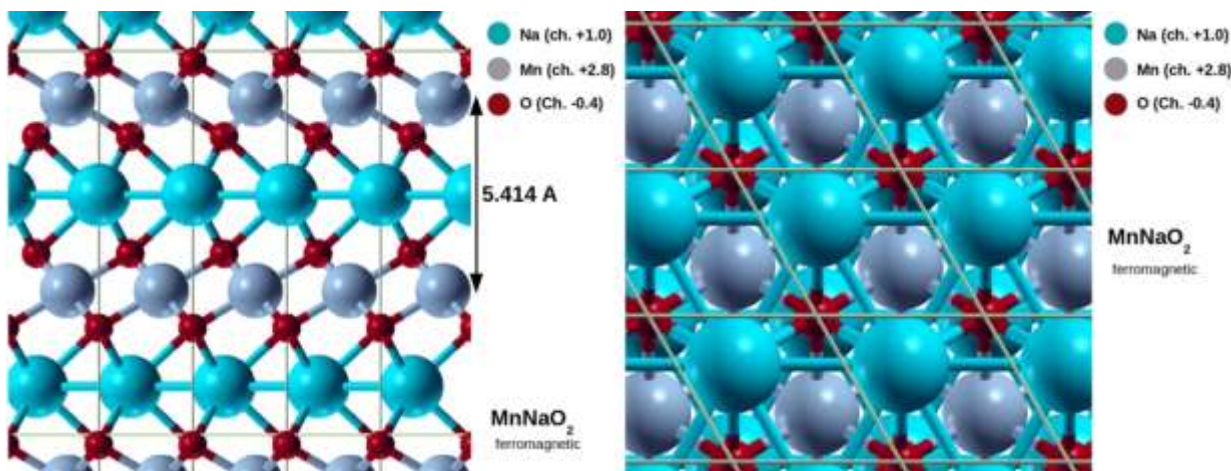


Figura 6. Vista di lato e dall'alto della cella del MnNaO_2 (P2-Na), configurazione P2 in fase ferromagnetica.

Per il sistema P2-Na l'energia di formazione per atomo è stata calcolata come:

$$E_{form}(P2 - Na) = [E_{P2-Na} - n_{Mn} \cdot E_{Mn-bulk} - n_{Na} \cdot E_{Na-bulk} - n_O \cdot 0.5 \cdot E_{O_2}] / n_{TOT} \quad (3)$$

dove E_{P2-Na} è l'energia totale del cristallo base P2-Na.

L'energia di formazione per atomo della cella P2-Na è pari a -1.7 eV/atom, come riportato nella tabella 1, per cui il cristallo è stabile.

Tabella 3. Distanze interatomiche nella cella unitaria della configurazione P2 di $MnNaO_2$ in fase ferromagnetica (FM) e antiferromagnetica.

Atoms	FM	AF
d_{Na-Na} (Å)	3.071	3.071
d_{Na-O} (Å)	2.426	2.428
d_{O-Mn} (Å)	2.061	2.060

Riportiamo entrambe le strutture a bande (sia FM che AF) in Fig.7. La PDOS della fase a più bassa energia (FM), riportata nel pannello di sinistra di Fig. 8, è coerente con la struttura a bande di Fig. 7, e mette in evidenza il fatto che il ferromagnetismo è indotto principalmente dagli atomi di Mn, e in minor misura dagli atomi di O. Questo è in accordo con i momenti magnetici atomici di spin riportati nel pannello di destra di Fig. 8. Il sistema è metallico in quanto ha bande di conduzione parzialmente occupate. Dalla PDOS si desume che tali bande sono associate a stati $Mn-3d$ e $O-2p$ in forte ibridazione tra di essi. Il carattere metallico del cristallo P2-Na è importante ai fini delle prestazioni elettrochimiche. Infatti, la presenza di bande di conduzione vicino al livello di Fermi agevola il trasferimento elettronico all'interno del materiale abbassando la resistenza elettrica. Per P2-Na si è trovato uno stato ferromagnetico con magnetizzazione totale di $8.0 \mu_B/cella$.

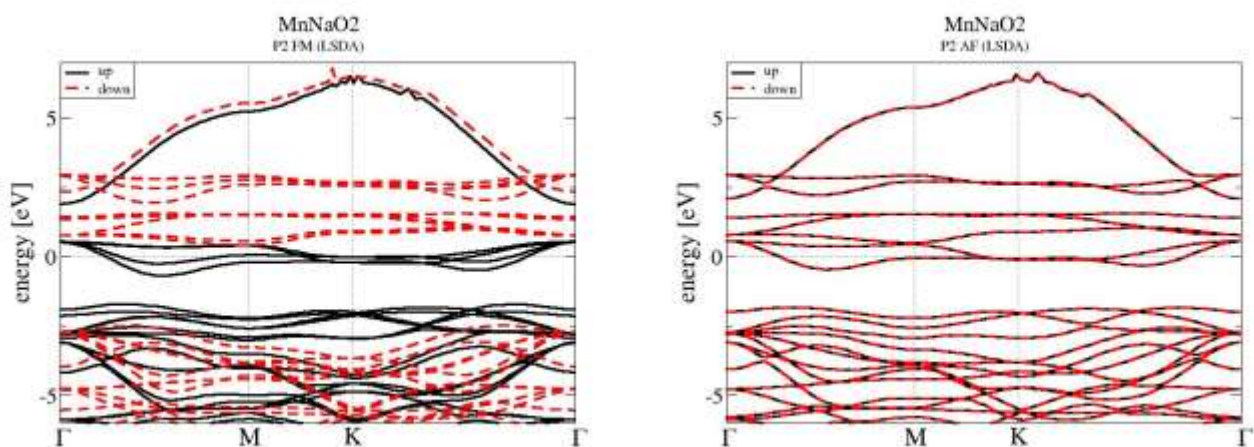


Figura 7. Struttura elettronica del $MnNaO_2$ (P2-Na) in fase ferromagnetica (pannello di sinistra) e antiferromagnetica (pannello di destra). Le bande nere sono occupate da elettroni con spin up, quelle rosse con spin down. In entrambi i casi, il materiale è metallico

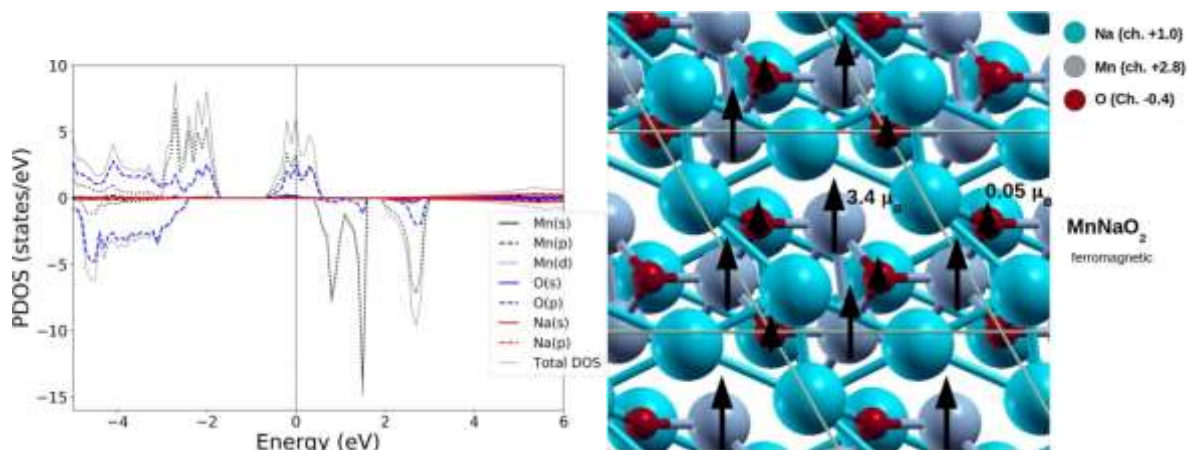


Figura 8. Pannello di sinistra: densità degli stati proiettata (PDOS) del MnNaO₂ (P2-Na) in fase FM. La PDOS relativa agli stati spin-up (-down) è stata posta positiva (negativa). Pannello di destra: Momenti magnetici di spin degli atomi di MnNaO₂. Per maggiore chiarezza, non sono riportati nella figura i momenti magnetici di spin inferiori a 0.01 μ_B come quelli degli atomi di Na (0.007 μ_B).

Così come per gli atomi di Li nella T2-Li, per le stesse ragioni, nella P2-Na gli atomi di Na non contribuiscono al magnetismo del materiale. Infatti, come si può vedere dal pannello di destra di Figura 8, gli atomi di Na perdono un elettrone raggiungendo una configurazione di otetto completo e quindi non si magnetizzano. Questo è in accordo col loro numero di ossidazione. Gli atomi di Mn invece perdono quasi 3 elettroni e, in approssimazione di atomo isolato, rimangono quindi con 4 elettroni di valenza, 2 elettroni sugli orbitali *d* e due sugli *s* dei quali però uno può spostarsi per andare ad occupare uno degli orbitali *d*. In questa approssimazione, se si applica la prima regola di Hund, il momento magnetico di spin risultante per gli atomi di Mn dovrebbe essere compreso tra 2 e 4 μ_B . I nostri calcoli sono in accordo con queste stime ottenute in approssimazione di atomo di Mn isolato: il momento magnetico di spin dei Mn risulta essere di 3.4 μ_B . Gli atomi di ossigeno attraggono apparentemente solo una frazione di elettroni. Anche in questo caso, per le stesse ragioni discusse nella sezione dedicata al T2-Li, quindi, la magnetizzazione è molto piccola (0.05 μ_B).

3 Conclusioni

In questo studio del primo anno abbiamo affrontato con successo la determinazione delle proprietà di base dei sistemi MnNaO₂ (P2-Na) e Li_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂ (T2-Li): la loro geometria di equilibrio, le energie di formazione e la loro struttura a bande elettronica. Sono state trovate almeno due fasi magnetiche per ciascun sistema, che però sembrano coesistere a temperatura ambiente in quanto la loro differenza in energia, calcolata per atomo, è minore di $k_B T$ (circa 26 meV). Un importante risultato dei nostri calcoli è che la struttura T2-Li è semiconduttrice, e la P2-Na è metallica. Quest'ultimo risultato andrà validato mediante l'utilizzo di potenziali di scambio e correlazione più appropriati, quali DFT+U o potenziali ibridi. Entrambe le strutture hanno energia di formazione negativa e quindi sono stabili. Questi risultati rappresentano le fondamenta su cui lavorare il prossimo anno, in particolare per comprendere gli effetti del drogaggio sulle proprietà elettroniche e sulla stabilità di questi materiali.

4 Riferimenti bibliografici

1. P. P. Prosini, M. Carewska, C. Cento, et al., Tin-Decorated Reduced Graphene Oxide and NaLi_{0.2}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O₂ as Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Materials (Basel)*, volume 12 (2019), p. 1074
2. P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B*, volume 136 (1964), p. 864
3. W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, volume 140 (1965), pp. A1133–A1138
4. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter.*, volume 21 (2009), p. 395502
5. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, volume 77 (1996), p. 3865
6. S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.*, volume 27 (2006), p. 1787
7. J. M. Paulsen, R.A. Donaberger, J.R. Dahn, Layered T₂-, O₆-, O₂-, and P₂-Type A_{2/3}[M'²⁺_{1/3}M⁴⁺_{2/3}]O₂ Bronzes, A = Li, Na; M' = Ni, Mg; M = Mn, Ti, *Chem. Chem. Mater.*, volume 12 (2000), p. 2257
8. W. Kobayashi, A. Yanagita, T. Akaba, et al., Thermal Expansion in Layered Na_xMO₂. *Sci. Rep.*, volume 8 (2018), p. 3988

5 Abbreviazioni ed acronimi

AF= Antiferromagnetico

DFT= Teoria del funzionale Densità

DOS= Densità degli Stati

FM= Ferromagnetico

HSE06= Heyd–Scuseria–Ernzerhof exchange-correlation

PBE= Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation

PBE0= Perdew–Burke Ernzerhof 0 exchange-correlation

PBE+U= PBE con interazione di Hubbard

PDOS= Densità degli Stati Proiettata

T₂-Li= materiale catodico Li_{0.67}Ni_{0.33}Mn_{0.67}O₂

P₂-Na= materiale catodico MnNaO₂

CV Dr. Adriano Mosca Conte

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

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

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

Education:

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

Final mark: Summa cum laude

28-02-2007: PhD in Physics at the International School for Advanced Studies (ISAS/SISSA) of Trieste
Theoretical Thesis: "Quantum mechanical modeling of nano magnetism: new tools based on Density-Functional theory with case applications to solids, surfaces, wires, and molecules"
(Supervisors: Dr. Stefano Fabris and Prof. Stefano Baroni)

Positions:

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

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

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

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

01-03-2011 - 30-04-2011 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata

01-05-2011 - 31-10-2011 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata

01-11-2012 - 31-10-2013 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata

01-11-2013 - 31-10-2014 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata

01-11-2014 - 31-10-2015 Post-Doc at the University of Rome Tor Vergata

02-11-2015 - 31-08-2016 Postdoctoral researcher, ISMN-CNR, Rome

01-09-2016 - 31-08-2019 High-school teacher in mathematics, Carducci Institute, Rome

01-09-2019 - today Postdoctoral researcher, ISC-CNR, Rome, Italy.

Publications: 30 publication on international peer-reviewed journals

Invited talks: 5 Invited talks at international conferences

Main research interest:

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

CV Prof. Olivia Pulci

ORCID: 0000-0002-9725-487X

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

RESEARCH EXPERIENCE: Olivia Pulci is a computational theoretical physicist. She received a Laurea Cum Laude at the University La Sapienza (Rome) in 1992, and the PhD degree at the University of Rome Tor Vergata in 1996.

She is presently associate professor in Condensed Matter at Department of Physics at Faculty of Science at the University of Rome Tor Vergata.

In the years 1997-2000 she worked at the Friedrich Schiller Universitaet (Jena, Germany), at

the Ecole Polytechnique (Palaiseau, France) and the the Fritz Haber Institute of the Max Plank Gesellschaft (Berlin).

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

EXPERTISE:

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

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

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

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

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

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

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

PUBLICATIONS: she is coauthor of more than 140 publications.

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

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