

Ricerca di Sistema elettrico



Stabilità e proprietà elettroniche dei complessi di endofullereni BN con ioni Mg

Francesco Buonocore, Domenico Corona, Olivia Pulci,
Massimo Celino

STABILITÀ E PROPRIETÀ ELETTRONICHE DEI COMPLESSI DI ENDOFULLERENI BN CON IONI MG

Francesco Buonocore (ENEA), Domenico Corona (Università di Roma Tor Vergata), Olivia Pulci (Università di Roma Tor Vergata), Massimo Celino (ENEA)

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto Integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico

Linea di attività: *LA1.18*

Responsabile del Progetto: Margherita, Moreno, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Francesco, Buonocore, ENEA

Mese inizio previsto: Gennaio 2022

Mese inizio effettivo: Gennaio 2022

Mese fine previsto: Giugno 2023

Mese fine effettivo: Giugno 2023

Indice

1	RISULTATI ATTESI.....	3
2	RISULTATI OTTENUTI	4
3	PRODOTTI ATTESI	5
4	PRODOTTI SVILUPPATI	6
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	7
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	8
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	9
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE	10
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE	16
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE.....	17

1 Risultati attesi

Lista dei risultati attesi come da capitolato vigente.

1.1

- L'obiettivo è trovare voltaggi di cella ottenuti con l'incapsulamento di anioni calcogeni bivalenti superiori ai 3.2 V.
- *Indicatori quantitativi:* **Potenziali di cella** ed **energia di formazione** calcolati con effetto dell'incapsulamento in nanogabbia BN di almeno **due** sistemi con anioni calcogeni e **due** sistemi con anioni alogeni. Voltaggi di cella ottenuti con l'incapsulamento di anioni **superiori ai 3.2 V**.

2 Risultati ottenuti

Lista dei risultati ottenuti.

2.1

Il nostro obiettivo è stato predire se gli endofullereni BN potessero essere materiali adatti come anodi per le batterie agli ioni di magnesio, considerate un sostituto economico, sostenibile e sicuro alle batterie al litio.

Abbiamo investigato con calcoli basati sulla teoria della funzionale della densità l'effetto dell'incapsulamento nelle nanocapsule $B_{12}N_{12}$ con il catione Mg^{2+} di:

- 1) alogeni (Cl, Br);
- 2) calcogeni (O, S, Se).

Per valutarne il potenziale come elettrodi negativi, sono stati calcolati **l'energia di formazione**, l'energia di interazione e **il potenziale di cella** per ciascun sistema.

I risultati della ricerca indicano che l'incapsulamento di calcogeni potrebbe aumentare il potenziale di utilizzo delle nanocapsule $B_{12}N_{12}$ come anodi per le batterie agli ioni di magnesio, con potenziali di cella notevoli raggiungendo 3.5 V con gli anodi a base di selenio. Questo potrebbe portare a vantaggi significativi in termini di sostenibilità (l'uso di materiali sostenibili come B, N e Mg potrebbe contribuire a ridurre l'impatto ambientale delle batterie elettriche), sicurezza (questi materiali offrono una maggiore sicurezza rispetto alle batterie al litio, ad esempio, riducendo il rischio di incendi o esplosioni) ed efficienza energetica (gli elevati potenziali di cella ottenuti con l'incapsulamento di calcogeni possono essere tradotti in una maggiore efficienza energetica delle batterie agli ioni di magnesio) nel sistema elettrico nazionale e benefici per gli utenti. Tuttavia, è importante notare che ulteriori ricerche e sviluppi pratici sono necessari per valutare appieno l'applicabilità di questi risultati nella pratica e i benefici effettivi.

3 Prodotti attesi

Lista dei prodotti hardware/software eventualmente attesi per la LA.

3.1

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

4 Prodotti sviluppati

Lista dei prodotti hardware/software eventualmente sviluppati nella LA, illustrando, per il software, le modalità di accesso per gli utenti.

4.1

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

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Descrivere le motivazioni di eventuali scostamenti tecnici/economici rispetto al preventivo e criticità riscontrate.

5.1

L'attività si è svolta così come prevista. Non sono state rilevate criticità.

6 Sintesi delle attività svolte

Sintesi delle attività svolte e dei risultati ottenuti in relazione ai risultati attesi.

6.1

Nell'attività qui presentata abbiamo indagato attraverso calcoli a primi principi l'effetto dell'incapsulamento di alogeni (Cl, Br) e calcogeni (O, S, Se) nell'interazione delle nanocapsule $B_{12}N_{12}$ con il catione Mg^{2+} . Il nostro obiettivo è stato predire se questi endofullereni BN potessero essere materiali adatti come anodi per le batterie agli ioni di magnesio, considerate un sostituto economico, sostenibile e sicuro alle batterie al litio. Sono stati calcolati **l'energia di formazione**, l'energia di interazione e **il potenziale di cella** per ciascun sistema. In questo modo, abbiamo dimostrato che è possibile spingere ulteriormente l'utilizzo di $B_{12}N_{12}$ come anodi per le batterie agli ioni di magnesio mediante l'incapsulamento di calcogeni. Sono stati ottenuti notevoli valori di potenziale della cella aumentando il numero atomico all'interno del gruppo dei calcogeni. Infatti, l'effetto aumenta lungo il gruppo, raggiungendo **un potenziale di cella di 3.5 V** per gli anodi a base di selenio.

7 Dettaglio delle attività svolte

Nel corso della presente attività, è stata investigata l'interazione del magnesio atomico e cationico con gli endofullereni di $B_{12}N_{12}$ utilizzando calcoli basati sulla teoria del funzionale densità (DFT). In particolare, vengono esaminati i fullereni che incapsulano alogeni e calcogeni, per stabilire se questi sistemi siano anodi ancora più promettenti per le batterie basate sugli ioni magnesio. Il magnesio (Mg) è uno degli elementi più abbondanti nella crosta terrestre, infatti è atossico, leggero, perfettamente riciclabile, ha una capacità specifica teorica elevata ed un basso potenziale redox, che unito all'economicità derivante dalla sua abbondanza e disponibilità, soddisfa la necessità di grandi quantità di materiale attivo a basso costo richieste dall'accumulo di energia su larga scala. Ciò aumenta l'attenzione verso il magnesio come complemento ed alternativa al litio per la prossima generazione di fonti di energia. Diversi sistemi a bassa dimensionalità sono stati studiati con un approccio atomistico utilizzando calcoli basati sulla DFT e sono stati proposti come possibili anodi per le batterie agli ioni di magnesio. Tra i nanomateriali, le nanostrutture a base di BN sono considerate di grande interesse per via della loro bassa tossicità, delle eccellenti proprietà meccaniche, dell'alta conducibilità termica, e della stabilità chimica e strutturale. In particolare, le nanostrutture a base di nitruro di boro di tipo fullerenico hanno suscitato grande attenzione dalla scoperta dei fullereni, ed il $B_{12}N_{12}$, che è il più piccolo nanocluster con anelli BN tetragonali isolati da anelli BN esagonali, ha attirato l'attenzione fin dalla sua sintesi da parte di Oku et al. (vedere referenze nell'allegato tecnico). Originariamente il nitruro di boro veniva raramente impiegato nell'accumulo e nella conversione elettrochimica dell'energia a causa di una ampia banda proibita nell'intervallo di 4-6 eV che lo rende un isolante, in più a causa del fatto che la coppia di elettroni nel forte legame π del B-N è delocalizzata solo in minima parte, risulta in un'assenza di elettroni liberi nel BN. Fortunatamente, è stato scoperto che la banda proibita può essere efficacemente regolata attraverso una funzionalizzazione intelligente, sia essa chimica o fisica. In questo modo la conducibilità elettrica, così come l'interazione catione-legame π tra ioni alcalini sulla superficie del BN (cruciale per la capacità di stoccaggio) possono essere significativamente migliorate. La potenzialità degli endofullereni di $B_{12}N_{12}$ come materiali anodici è stata proposta per batterie al litio, batterie al sodio e batterie al magnesio. Nel presente contributo, calcoli DFT sistematici vengono utilizzati per esplorare l'interazione del magnesio atomico e cationico con gli endofullereni di $B_{12}N_{12}$, in particolare i fullereni che incapsulano alogeni e calcogeni, per stabilire se questi sistemi siano anodi ancora più promettenti per le MIB.

7.1 Metodi e Risorse di Calcolo

I risultati presentati, ottenuti da calcoli *ab initio* nel framework della teoria del funzionale densità (DFT), sono stati eseguiti utilizzando il pacchetto Dmol³ di Materials Studio con il funzionale scambio-correlazione (XC) GGA-PBE e la correzione di dispersione DFT-D di Grimme per tener conto delle interazioni di van der Waals. I calcoli di prova eseguiti con funzionali ibridi non hanno mostrato differenze significative né nella geometria né nei calcoli di energia totale. Le funzioni d'onda elettroniche sono sviluppate in funzioni di basi atomicamente centrate definite su una griglia numerica densa. Il set di basi scelto è DNP+ (double numerical plus polarization, con l'aggiunta di diffuse functions), in cui ogni funzione di base è stata limitata ad un raggio di taglio globale di 4.5 Å. Il valore di taglio scelto consente di ottenere energie atomiche con un'accuratezza di 0.1 eV/atomo, consentendo calcoli senza una perdita significativa di accuratezza. Tutte le ottimizzazioni geometriche sono state eseguite utilizzando uno schema basato su coordinate interne delocalizzate. Le proprietà dei sistemi sono state indagate con strutture geometricamente ottimizzate, impostando le soglie di convergenza dell'ottimizzazione geometrica per la variazione dell'energia, la forza massima e lo spostamento massimo a 10^{-5} Hartree, 0.002 Hartree/Å e 0.001 Å, rispettivamente.

Per i calcoli è stato utilizzato il supercomputer CRESCO di ENEA, composto da una famiglia di cluster Linux HPC (High Performance Computing), costituente una grande infrastruttura per il calcolo distribuito. CRESCO

offre un sistema orientato al servizio di alta qualità per il calcolo ad alte prestazioni e/o ad alto throughput. Tutte le strutture di calcolo dell'ENEA sono integrate all'interno di ENEAGRID (<https://www.eneagrid.enea.it>), un'infrastruttura per il calcolo distribuito su 6 siti, la cui struttura principale è rappresentata dai cluster HPC CRESCO operativi presso l'ENEA. La principale struttura di calcolo dell'ENEA è CRESCO6 installata presso l'ENEA Portici. CRESCO6 è un sistema HPC composto da 434 nodi dual 24 core Skylake CPU, con una potenza di calcolo di 1,4 PFlops.

7.2 Nanocluster $B_{12}N_{12}$

La struttura ottimizzata di $B_{12}N_{12}$ è composta da sei anelli BN tetragonali e otto anelli BN esagonali, soddisfacendo la regola tetragonale; le lunghezze dei legami B-N calcolate sono le seguenti (vedi Fig. 1): anelli a sei membri vicini a quelli a quattro membri $BN_{6-4} = 1.49 \text{ \AA}$; anelli a sei membri vicini a quelli a sei membri $BN_{6-6} = 1.45 \text{ \AA}$. L'energia di formazione negativa $E_{form} = -0.352 \text{ eV/atomo}$ conferma la stabilità della capsula (vedi Tab. 1).

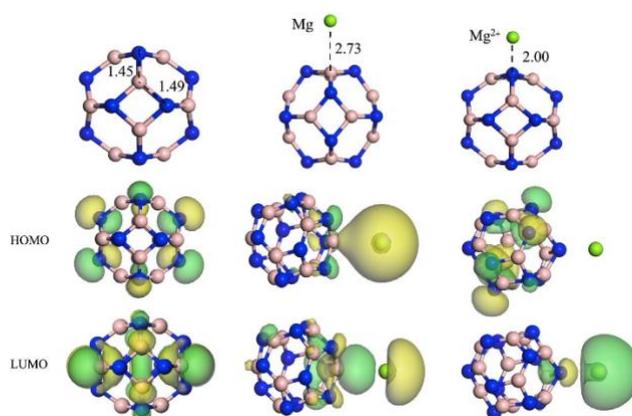


Fig. 1. Strutture ottimizzate geometricamente e plot degli orbitali molecolari per le nanogabbie $B_{12}N_{12}$, $B_{12}N_{12}@Mg$ e $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$. Blu: atomi di azoto; rosa: atomi di boro; verde: atomi di magnesio. Le distanze sono espresse in \AA (Angstrom).

Inizialmente, è stato esaminato l'adsorbimento di Mg e Mg^{2+} in diverse posizioni iniziali ed è emerso che mentre il minimo dell'energia totale si trova per l'adsorbimento preferenziale di Mg su B, quello di Mg^{2+} riguarda il suo adsorbimento su N (Fig. 1). Una diminuzione a 2.00 \AA nella distanza di Mg^{2+} dal nanocluster, rispetto alla distanza di 2.73 \AA dell'atomo di Mg, è spiegata da una maggiore interazione acido-base di Lewis del Mg^{2+} con il nanocluster, avente un'energia di interazione di -0.20 Ha , migliore se confrontata con quella (-0.01 Ha) del magnesio elementare. L'effetto dell'adsorbimento di Mg atomico e quello di Mg^{2+} sulle proprietà elettroniche è completamente diverso, risultando in un'ampiezza della banda proibita HOMO-LUMO di 2.40 eV per il $B_{12}N_{12}@Mg$ e di 0.63 eV per il $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$. Il potenziale di cella V_{cell} calcolato considerando $B_{12}N_{12}$ come materiale anodico per le MIB è di 2.71 V , in buon accordo con i 2.7 V trovati in letteratura (vedere allegato tecnico). È necessario, tuttavia, sia un aumento di questo basso voltaggio, sia un miglioramento delle prestazioni di accumulo: due aspetti di fondamentale importanza per le batterie ricaricabili. Una maggiore interazione $Mg^{2+} - B_{12}N_{12}$, accoppiata ad una minore interazione $Mg - B_{12}N_{12}$, sono favorevoli per un aumento del V_{cell} ; partendo da questa considerazione, Nejati et al. (vedere allegato tecnico) hanno investigato l'effetto dell'incapsulamento di alogenuri nell'interazione di una capsula $B_{12}N_{12}$ con il Na^+

per le batterie agli ioni di sodio. Pertanto, il primo passo è stato esaminare se gli endofullereni a base di alogeni (Cl, Br) mostrassero una migliore interazione Mg^{2+} - $B_{12}N_{12}$.

Tabella 1: Energie di interazione (E_{inter}), differenza tra HOMO e LUMO (E_{gap}), potenziale di cella a 298,15 K ed 1 atm (V_{cell} , 298,15 K), variazione dell'energia libera di Gibbs (ΔG_{cell}), ed energie di formazione (E_{form}) per le nanogabbie.

Nanogabbia	E_{inter} [Ha]	E_{gap} [eV]	V_{cell} [V]@298.15 K	ΔG_{cell} [kcal/mol]	E_{form} [eV/atom]
$B_{12}N_{12}$		5.10		-125.2	-0.352
$B_{12}N_{12}@Mg$	-0.01	2.40	—	—	—
$B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$	-0.20	0.63	2.71	—	—
Cl/ $B_{12}N_{12}$	—	3.82	—	-110.9	+0.051
Cl/ $B_{12}N_{12}@Mg$	-0.05	2.52	—	—	—
Cl/ $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$	-0.23	0.52	2.40	—	—
Br/ $B_{12}N_{12}$	—	2.87	—	-132.3	+0.237
Br/ $B_{12}N_{12}@Mg$	-0.04	2.13	—	—	—
Br/ $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$	-0.25	0.39	2.87	—	—
O/ $B_{12}N_{12}$	—	4.46	—	-77.7	-0.257
O/ $B_{12}N_{12}@Mg$	-0.13	1.15	—	—	—
O/ $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$	-0.25	2.39	1.68	—	—
S/ $B_{12}N_{12}$	—	2.73	—	-141.9	+0.033
S/ $B_{12}N_{12}@Mg$	-0.04	0.18	—	—	—
S/ $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$	-0.27	0.56	3.08	—	—
Se/ $B_{12}N_{12}$	—	2.00	—	-161.5	+0.187
Se/ $B_{12}N_{12}@Mg$	-0.03	0.11	—	—	—
Se/ $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$	-0.29	0.43	3.50	—	—

7.3 Endofullereni Alogenicici di $B_{12}N_{12}$

Le strutture geometricamente ottimizzate mostrano che l'incapsulamento di alogeni ingrandisce la nanocapsula con un aumento delle lunghezze dei legami BN_{6-4} e BN_{4-4} , che risultano 1.53 Å e 1.49 Å per Cl/ $B_{12}N_{12}$, e 1.55 Å e 1.51 Å per Br/ $B_{12}N_{12}$ (vedi Fig. 2). La banda proibita per la struttura che racchiude Cl è di 3.82 eV, maggiore di quella con Br, che è di 2.87 eV. Il minimo dell'energia totale per il posizionamento sia del Mg che del Mg^{2+} su Cl/ $B_{12}N_{12}$ e Br/ $B_{12}N_{12}$ consiste nell'adsorbimento su N. Mentre il Mg è situato a 2.04 Å e 2.06 Å dalla struttura Cl / $B_{12}N_{12}$ e dalla struttura Br/ $B_{12}N_{12}$, rispettivamente; la distanza del Mg^{2+} dalla nanocapsula è di 2.00 Å per Cl/ $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$ e 2.05 Å per Br/ $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$ (vedi Fig. 3). Il bromo trasferisce

alla superficie della capsula una carica negativa maggiore rispetto al cloro avendo numero atomico più elevato e raggio ionico più grande; una maggiore carica trasferita dalla specie incapsulata sulla superficie dell'endofullerene ha due importanti conseguenze: (1) un rafforzamento dell'interazione dell'endofullerene con il Mg^{2+} , come indicato dai valori di energia di interazione che sono -0.23 Ha per l'incapsulamento Cl e -0.25 Ha per quello Br (vedi Tab. 1) da confrontare con il -0.20 Ha del nanocluster non incapsulato; (2) una diminuzione della banda proibita al livello di teoria PBE-GGA, che è di 0.52 eV per Cl / $B_{12}N_{12}@ Mg^{2+}$ e di 0.39 eV per Br / $B_{12}N_{12}@ Mg^{2+}$ da confrontare con il precedente 0.63 eV del $B_{12}N_{12}@Mg^{2+}$. Le aspettative riguardo ad un valore di potenziale di cella migliore si sono dimostrate corrette per l'endofullerene a base di bromo, poiché il suo valore è di 2.87 V, maggiore del 2.71 V del $B_{12}N_{12}$ isolato (vedi Figura 6), sebbene ancora non di molto. Nejati et al. (vedere allegato tecnico) hanno riportato per i $B_{12}N_{12}$ incapsulati con Cl e Br, come anodi per le batterie agli ioni di sodio, tensioni di 3.81 V e 3.93 V, convalidando la stessa tendenza crescente nel valore del potenziale di cella, come quella osservata nel presente lavoro. L'idea strategica che l'interazione di un catione divalente Mg^{2+} con il nanocluster $B_{12}N_{12}$ potesse trarre vantaggio dall'incapsulamento di un calcogeno che pompa i suoi elettroni sulla superficie del cluster, ci ha spinto a investigare, per quanto ne sappiamo per la prima volta in letteratura, l'effetto dell'incapsulamento di calcogeni (O, S, Se) nell'interazione $Mg^{2+} - B_{12}N_{12}$.

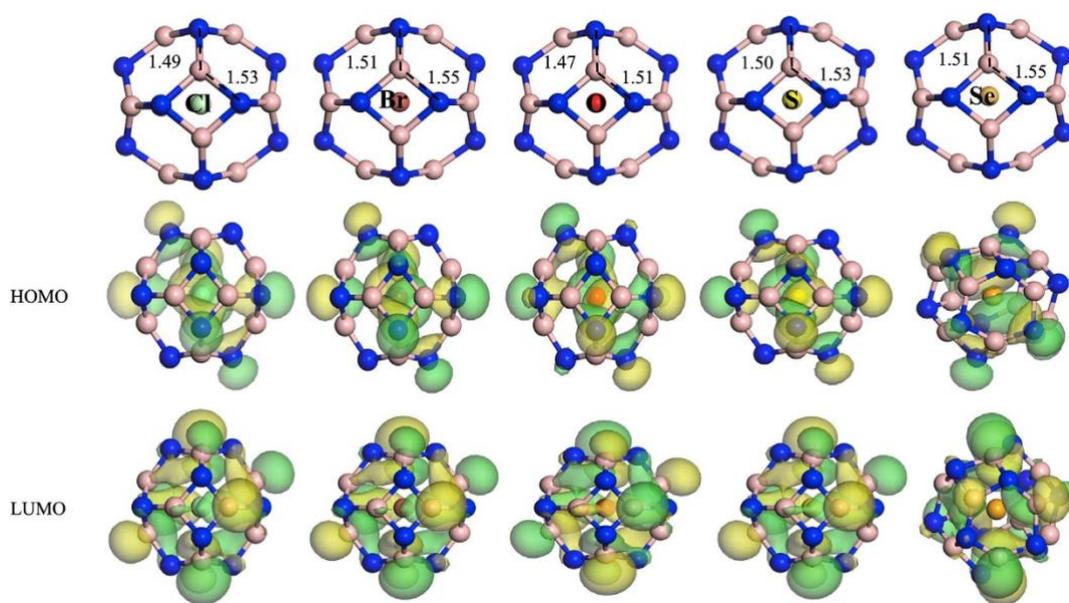


Fig. 2. Strutture ottimizzate geometricamente e plot degli orbitali molecolari per Cl/ $B_{12}N_{12}$, Br/ $B_{12}N_{12}$, O/ $B_{12}N_{12}$, S/ $B_{12}N_{12}$, Se/ $B_{12}N_{12}$. Le distanze sono espresse in Å (Angstrom).

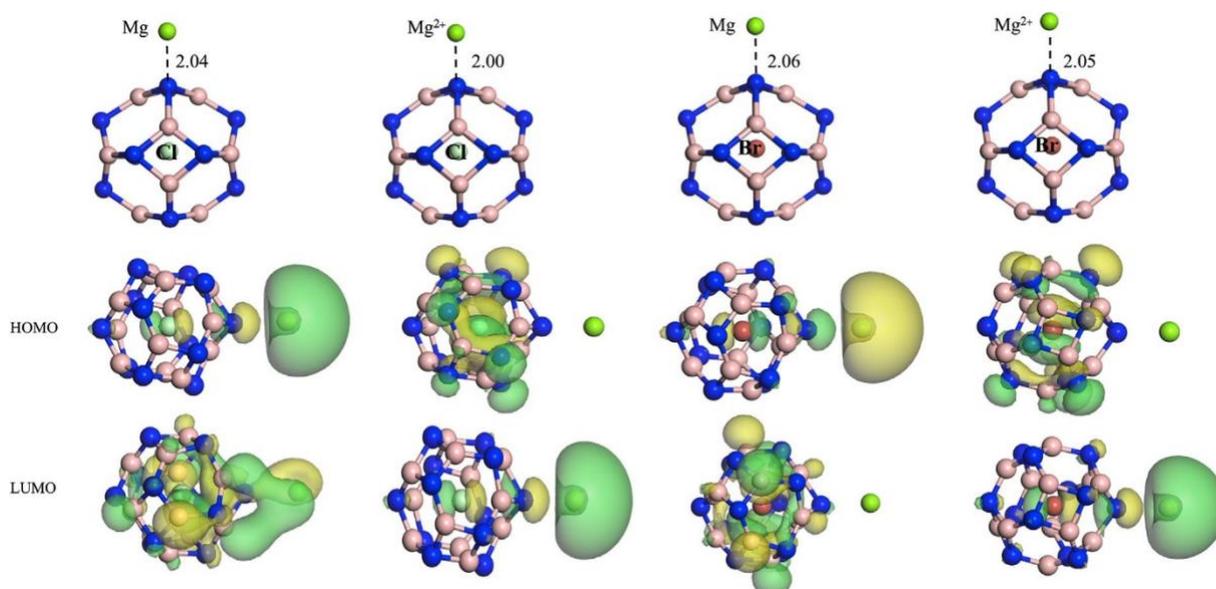


Fig. 3. Strutture ottimizzate geometricamente e plot degli orbitali molecolari per Cl/B₁₂N₁₂@Mg^{0/2+} e Br/B₁₂N₁₂@Mg^{0/2+}. Le distanze sono espresse in Å (Angstrom).

7.4 Endofullereni Calcogenici B₁₂N₁₂

Le strutture rilassate di B₁₂N₁₂ incapsulanti calcogeni, mostrate in Fig. 2, indicano che aumentando il numero atomico del calcogeno entrambe le lunghezze dei legami B₆₋₄ e BN₄₋₄ aumentano, passando da 1.51 Å e 1.47 Å per il nanocluster incapsulato con O, a 1.55 Å e 1.51 Å per quello incapsulato con Se. La tendenza nella banda proibita è la stessa degli endofullereni alogenici visti precedentemente: 4.46 eV per la struttura che racchiude O, 2.73 e 2.00 eV per quelle con S e Se. Il minimo dell'energia totale sia per l'adsorbimento di Mg che per quello di Mg²⁺ su O/B₁₂N₁₂ si osserva per l'adsorbimento sopra l'anello tetragonale, mentre l'energia totale minima sia per l'adsorbimento di Mg che per quello di Mg²⁺ su S/B₁₂N₁₂ e Se/B₁₂N₁₂ si ha per l'adsorbimento sopra l'atomo N. Pertanto, O/B₁₂N₁₂ si comporta diversamente dagli altri due endofullereni calcogenici. Si è scoperto che la distanza di Mg²⁺ dagli endofullereni è simile per alogenici e calcogenici, sono 2.02 Å per O/B₁₂N₁₂, e 2.02 Å e 2.07 Å per S/B₁₂N₁₂ e Se/B₁₂N₁₂ (vedi Fig. 3). Il trasferimento di carica negativa dal calcogeno incapsulato alla superficie del nanocluster ha diversi effetti: (1) un miglioramento dell'interazione dell'endofullerene con Mg²⁺ come indicato dalle energie di interazione calcolate di -0.25 Ha e -0.27 Ha per O e S rispettivamente, e di -0.29 Ha per Se (vedi Tab. 1); (2) una riduzione della banda proibita al livello di teoria PBE-GGA, che è di 2.39 eV per O/B₁₂N₁₂@Mg²⁺, 0.56 eV per S/B₁₂N₁₂@Mg²⁺ e 0.43 eV per Se/B₁₂N₁₂@Mg²⁺. La banda proibita del BN pristino isolante (5.10 eV) può quindi essere regolata per essere resa più conduttiva. Come mostrato nella Figura 5, per Se/B₁₂N₁₂, la sovrapposizione dei picchi al livello energetico HOMO indica l'ibridizzazione degli orbitali p di Se, N e B, come confermato dalla forma dell'HOMO (Figura 4). Gli orbitali s di Mg²⁺ contribuiscono in modo significativo al LUMO di Se/B₁₂N₁₂@Mg²⁺ (Figura 5, pannello superiore) che mostra effettivamente una forma sferica (Figura 4). D'altro canto, l'HOMO e il LUMO di Se/B₁₂N₁₂ sono ben separati, dando luogo alla banda proibita di 2.00 eV (Figura 6, pannello inferiore).

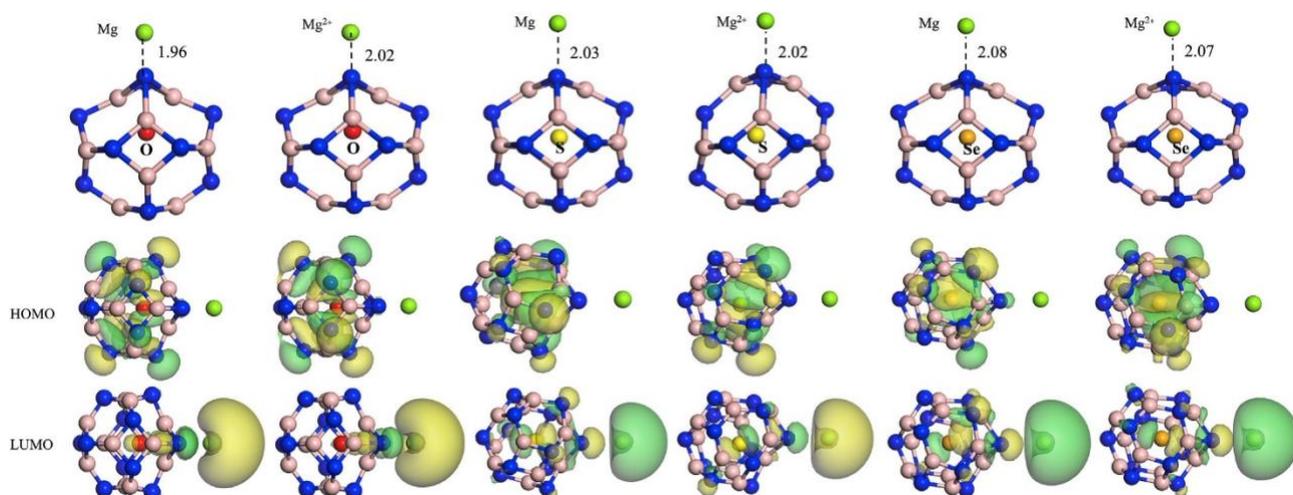


Fig. 4. Strutture ottimizzate geometricamente e plot degli orbitali molecolari per O/B₁₂N₁₂@Mg^{0/2+}, S/B₁₂N₁₂@Mg^{0/2+}, Se/B₁₂N₁₂@Mg^{0/2+}. Le distanze sono espresse in Å (Angstrom).

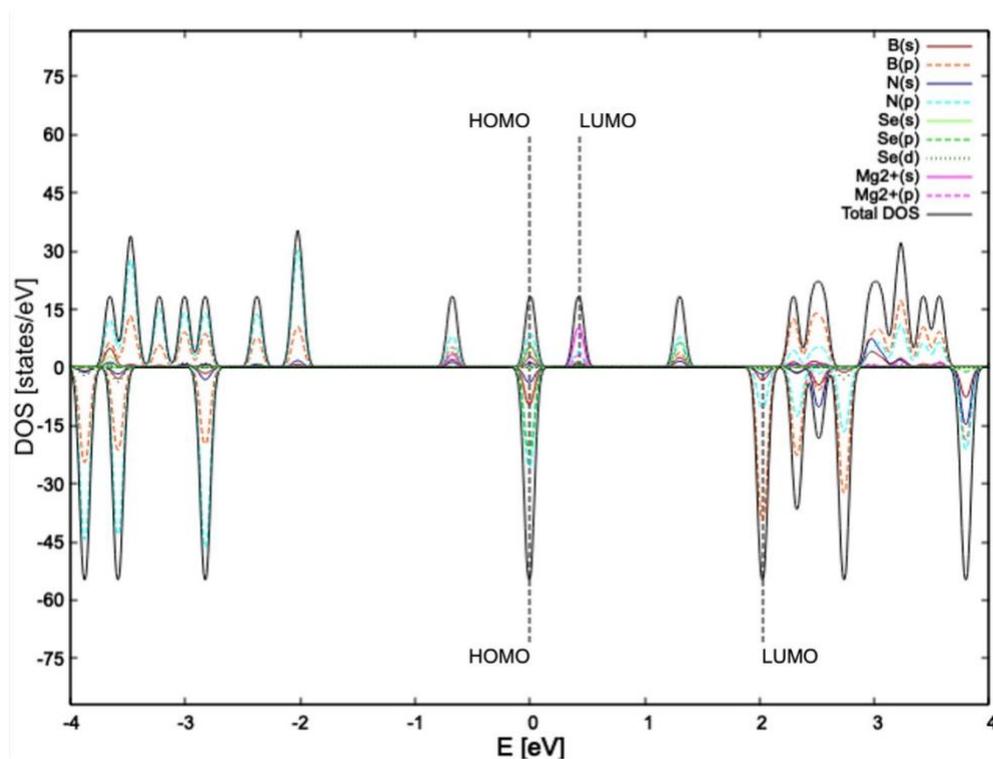


Fig. 5. Densità degli stati proiettati sugli atomi e sul momento angolare (PDOS) per Se/B₁₂N₁₂@Mg²⁺ (pannello superiore) e Se/B₁₂N₁₂ (pannello inferiore) calcolate al livello di teoria GGA-PBE. L'HOMO è utilizzato come zero sulla scala dell'energia.

I calcoli del potenziale della cella sono stati eseguiti sia a 0 K che a 298.15 K ed 1 atm (vedere allegato tecnico per maggiori dettagli), producendo un valore basso di 1.68 V per l'endofullerene che incapsula O, ma risultati notevoli di 3.08 V e 3.50 V sono stati ottenuti per gli endofullereni contenenti S e Se (vedi Figura 6). Tutti i

valori calcolati, riportati nella Tabella 1, mostrano che la variazione dell'energia libera di Gibbs è approssimativamente uguale alla differenza tra le energie di interazione di Endof@Mg e Endof@Mg²⁺, quindi i potenziali di cella ottenuti con entrambi gli approcci hanno valori simili. Ciò indica che l'effetto dell'entropia sul calcolo del potenziale di cella è molto piccolo, in buon accordo con quanto riportato in letteratura (vedere allegato tecnico).

7.5 Conclusioni

In conclusione, abbiamo dimostrato, attraverso calcoli DFT a primi principi, che è possibile migliorare ulteriormente l'utilizzo di B₁₂N₁₂ come anodi per le batterie agli ioni di magnesio mediante l'incapsulamento di calcogeni. Il trasferimento dei loro elettroni sulla superficie del nanocluster ne migliora l'interazione con Mg²⁺. Sono stati ottenuti valori di potenziale di cella degni di nota aumentando il numero atomico all'interno del gruppo dei calcogeni. Inoltre, gli endofullereni mostrano una migliore conducibilità elettrica, che unita alla stabilità termica del BN, suscita grandi aspettative sull'impiego di questo materiale per dispositivi elettrochimici avanzati e ne apre la strada alla preparazione sperimentale.

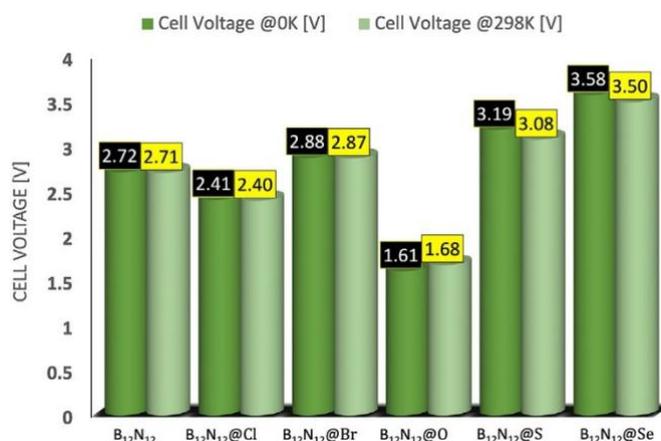


Fig. 6. Valori di V_{cell} calcolati a 0 K e a 298,15 K e 1 atm per le nanogabbie studiate.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Se una o più consulenze sono state utilizzate all'interno della LA, spiegare il loro contributo riferito all'esecuzione delle attività di ricerca e l'ottenimento dei risultati.

8.1

Le presenti attività sono state effettuate al di fuori dei contratti di consulenza.

9 Pubblicazioni scientifiche

Elenco delle pubblicazioni scientifiche eventualmente risultanti dall'attività svolta.

9.1

Domenico Corona, Francesco Buonocore, Massimo Celino, Olivia Pulci. BN endofullerenes as anode materials for magnesium-ion batteries: a density functional theory study. *Materials Today Chemistry*, Volume 32, 2023, p. 101660. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101660>.

10 Eventi di disseminazione

Lista degli eventi di disseminazione eventualmente scaturiti dall'attività svolta.

10.1

Domenico Corona, Encapsulated BN nanocages and capped nanotubes as anode materials for Magnesium-Ion Batteries: A DFT Study, Poster session. European Materials Research Society 2023, Spring Meeting May 29 - June 2, 40th Anniversary. Congress & Exhibition Centre, Strasbourg, France.