

Ricerca di Sistema elettrico



Proprietà ottiche di endofullereni BN

Francesco Buonocore, Domenico Corona, Olivia Pulci, Tommaso Giovannini, Massimo Celino

Proprietà ottiche di endofullereni BN

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

Giugno 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

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

Obiettivo: Decarbonizzazione

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

Linea di attività: LA1.19

Responsabile del Progetto: Margherita Moreno, ENEA.

Responsabile del Work Package: Margherita Moreno

Responsabile Linea di Attività: Francesco, Buonocore, ENEA

Mese inizio previsto: luglio 2023

Mese inizio effettivo: luglio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

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

Indice

1	Risultati attesi	4
1.1	Lista dei risultati attesi come da capitolato vigente	4
2	Risultati ottenuti	4
2.1	Lista dei risultati ottenuti	4
3	Prodotti attesi.....	5
3.1	Lista dei prodotti hardware/software eventualmente attesi per la LA.	5
4	Prodotti ottenuti	5
4.1	Lista dei prodotti hardware/software eventualmente sviluppati nella LA	5
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	5
5.1	Motivazioni di eventuali scostamenti tecnici/economici rispetto al preventivo e criticità riscontrate	5
6	Sintesi delle attività svolte	5
6.1	Sintesi delle attività svolte e dei risultati ottenuti in relazione ai risultati attesi	5
7	Dettaglio delle attività svolte	5
7.1	Introduzione	5
7.2	Metodi e Risorse di Calcolo	6
7.3	Nanocapsule $B_{24}N_{24}$	6
7.4	Endofullereni Alogenici di $B_{24}N_{24}$	10
7.5	Endofullereni Calcogenici di $B_{24}N_{24}$	12
7.6	Conclusioni.....	13
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	14
8.1	Contributo riferito all'esecuzione delle attività di ricerca e l'ottenimento dei risultati di eventuali consulenze	14
9	Pubblicazioni scientifiche.....	14
9.1	Elenco delle pubblicazioni scientifiche eventualmente risultanti dall'attività svolta	14
10	Eventi di disseminazione	15
10.1	Lista degli eventi di disseminazione eventualmente scaturiti dall'attività svolta	15

Indice delle figure

Figura 1 - Strutture ottimizzate geometricamente e plot degli orbitali molecolari per le nanocapsule $B_{24}N_{24}$, $B_{24}N_{24}@Mg$ and $B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$. Blu: atomi di azoto; rosa: atomi di boro; verde: atomi di magnesio. Le distanze sono espresse in Å (Angstrom).	7
Figura 2 - Assorbimento ottico di $B_{24}N_{24}$ calcolato in approccio TD-DFT con i kernel RPA, ALDA e ALDAX.	8
Figura 3 - Strutture ottimizzate geometricamente e plot degli orbitali molecolari per $Cl_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$, $Br_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$, $I_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$, $S_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$ e $Se_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$. Le distanze sono espresse in Å (Angstrom).	10
Figura 4 - Spettro Raman di $B_{24}N_{24}$, $I_2/B_{24}N_{24}$ (panello superiore) e $I_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$ (panello inferiore) a $T = 298.15$ K e lunghezza d'onda di eccitazione $\lambda = 514.5$ nm.	11
Figura 5 - Assorbimento ottico di $B_{24}N_{24}$, $I_2/B_{24}N_{24}$ calcolato in approccio TD-DFT con il kernel ALDA.	11
Figura 6 - Dettaglio della densità degli stati proiettata per atomo e momento angolare (pDOS) calcolata per $I_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$ (panello superiore) e della densità totale degli stati (DOS) calcolata per $I_2/B_{24}N_{24}$ (panello inferiore) al livello di teoria GGA-PBE. Il livello di energia del HOMO è considerato come zero della scala energetica. Le linee tratteggiate blu indicano il livello di HOMO e LUMO.	12
Figura 7 - Assorbimento ottico di $Se_2/B_{24}N_{24}$ calcolato in approccio TD-DFT con il kernel ALDA.	13
Figura 8 - Andamento del potenziale V_{cell} a 298.15 K e 1 atm per le nanostrutture investigate. .	13

Indice delle tabelle

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.	9
--	---

1 Risultati attesi

1.1 Lista dei risultati attesi come da capitolato vigente

- L'obiettivo è stato calcolare le proprietà ottiche delle nanogabbie BN con alogeni e calcogeni incapsulati.
- *Indicatori quantitativi:* **Spettro ottico** calcolati con effetto dell'incapsulamento in nanogabbia BN di almeno **un anione calcogeno** e **un anione alogeno**.

2 Risultati ottenuti

2.1 Lista dei risultati ottenuti

Il nostro obiettivo è stato calcolare le proprietà ottiche di nanocapsule $B_{24}N_{24}$ utilizzando la teoria del funzionale della densità dipendente dal tempo (TD-DFT). Siamo andati oltre l'approssimazione di particella singola provando diversi kernel per il calcolo dell'assorbimento ottico. Abbiamo scelto l'approccio ALDA (adiabatic local density approximation), che calcola le eccitazioni TD-DFT utilizzando il kernel ALDA con termini di correlazione e di scambio inclusi, risultando più accurato rispetto alle approssimazioni ALDA-x e RPA.

In questo modo è stata investigata la dipendenza dello **spettro di assorbimento ottico** della nanocapsula $B_{24}N_{24}$ dall'anione che viene incapsulato nel caso di:

- **alogeno diatomico omonucleare I_2** ;
- **calcogeno diatomico omonucleare Se_2** .

Queste indagini saranno utili per individuare e discriminare le strutture geometriche coinvolte, e saranno una importante guida per gli sperimentali per caratterizzare mediante spettroscopia ottica la crescita di nanocapsule con ioni intrappolati al loro interno.

Abbiamo inoltre investigato con calcoli basati sulla teoria della funzionale della densità (DFT) l'effetto dell'incapsulamento di alogeni diatomici (Cl_2 , Br_2 , I_2) e calcogeni diatomici (S_2 , Se_2). Nelle nanocapsule $B_{24}N_{24}$ con il catione Mg^{2+} per valutarne il potenziale come elettrodi negativi. A tal fine, 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 $B_{24}N_{24}$ come anodi per le batterie agli ioni di magnesio, con **potenziali di cella notevoli** raggiungendo **3.61 V con gli anodi a base di iodio**. 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

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

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

4 Prodotti ottenuti

4.1 Lista dei prodotti hardware/software eventualmente sviluppati nella LA

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

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

5.1 Motivazioni di eventuali scostamenti tecnici/economici rispetto al preventivo e criticità riscontrate

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

6 Sintesi delle attività svolte

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

Nell'attività qui presentata abbiamo svolto uno studio DFT e TD-DFT sulle nanocapsule $B_{24}N_{24}$ e sull'effetto dell'incapsulamento di alogeni diatomici omounucleari (Cl_2 , Br_2 , I_2) e calcogeni (S_2 , Se_2) sull'interazione delle nanocapsule $B_{24}N_{24}$ con il catione Mg^{2+} per il calcolo delle proprietà ottiche. In particolare, per prevedere se queste nanostrutture di BN possano essere utilizzate come elettrodi negativi per batterie agli ioni di magnesio, sono state calcolate le proprietà strutturali, elettroniche e vibrazionali, così come l'energia di interazione e la tensione della cella per ciascun sistema, evidenziando differenze e somiglianze. L'incapsulamento di molecole diatomiche di alogeni e calcogeni aumenta la tensione della cella, con un effetto che si intensifica scendendo lungo il gruppo, raggiungendo una notevole tensione di cella di 3.61 V per gli anodi incapsulati con iodio.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Introduzione

Nel corso della presente attività, è stata investigata l'interazione del magnesio atomico e cationico con gli endofullereni di $B_{24}N_{24}$ utilizzando calcoli basati sulla teoria del funzionale densità (DFT). In particolare, vengono esaminati i fullereni che incapsulano alogeni e calcogeni, per calcolarne le proprietà strutturali, vibrazionali e ottiche. Inoltre, abbiamo stabilito se questi sistemi siano anodi ancora più promettenti per le batterie basate sugli ioni magnesio come complemento ed alternativa al litio per la prossima generazione di fonti di energia. L'uso potenziale delle nanocage $B_{12}N_{12}$ come materiali anodici è stato proposto per batterie agli ioni

di litio, sodio e magnesio. A causa delle interessanti proprietà fisiche e chimiche del $B_{12}N_{12}$, la preparazione e caratterizzazione dei dimeri fullerene $B_{24}N_{24}$ hanno attirato notevole attenzione sia sperimentalmente che teoricamente. È stato scoperto che la struttura più stabile di $B_{24}N_{24}$ derivante dalla connessione di due anelli esagonali di $B_{12}N_{12}$ ha una forma tubolare. Nel corso della presente attività abbiamo eseguito calcoli sistematici nel framework DFT per esplorare le nanocapsule $B_{24}N_{24}$ e l'interazione di magnesio e ioni di magnesio con nanocapsule $B_{24}N_{24}$ endo-incapsulate (Endon), in particolare nanocapsule che incapsulano molecole diatomiche omonucleari di alogeni e calcogeni, per verificare se questi sistemi siano anodi promettenti per le MIB.

7.2 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, permettendo 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. Ulteriori dettagli sulle quantità calcolate sono riportati nell'allegato tecnico.

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.

7.3 Nanocapsule $B_{24}N_{24}$

La nanocapsula $B_{24}N_{24}$ è costruita disponendo 24 atomi di boro e 24 atomi di azoto in uno schema specifico, risultando in una struttura cava ottimizzata simile a una gabbia. A livello teorico GGA-PBE, la dimerizzazione di $B_{12}N_{12}$ è osservata attraverso la rottura di quattro legami singoli BN_{6-6} (anelli esagonali vicini ad altri anelli esagonali) e la conseguente formazione di quattro ponti B=N, tutti di lunghezza 1.281 Å. La stabilità dei dimeri è confermata da un'energia di formazione negativa $E_f = -0.48$ eV/atomo (vedi Tabella 1).

Inizialmente è stata analizzata l'adsorbimento di Mg e Mg^{2+} in diverse posizioni iniziali, e il minimo dell'energia totale è stato trovato per l'adsorbimento di Mg, preferibilmente sull'atomo di B, mentre per Mg^{2+} l'adsorbimento è stato localizzato sull'atomo di N (vedi Figura 1).

La distanza tra la nanocapsula $B_{24}N_{24}$ e l'elemento Mg è di 2.805 Å, mentre una diminuzione di questa distanza a 2.045 Å è osservata nel caso del catione Mg^{2+} . Questa tendenza si riflette nei valori di energia di interazione (vedi Tabella 1), che risultano negativi (-6.50 eV) nel caso dell'adsorbimento di Mg^{2+} e positivi (+0.27 eV) nel caso di Mg, e ciò è spiegato da una maggiore interazione acido-base di Lewis nel caso dello ione.

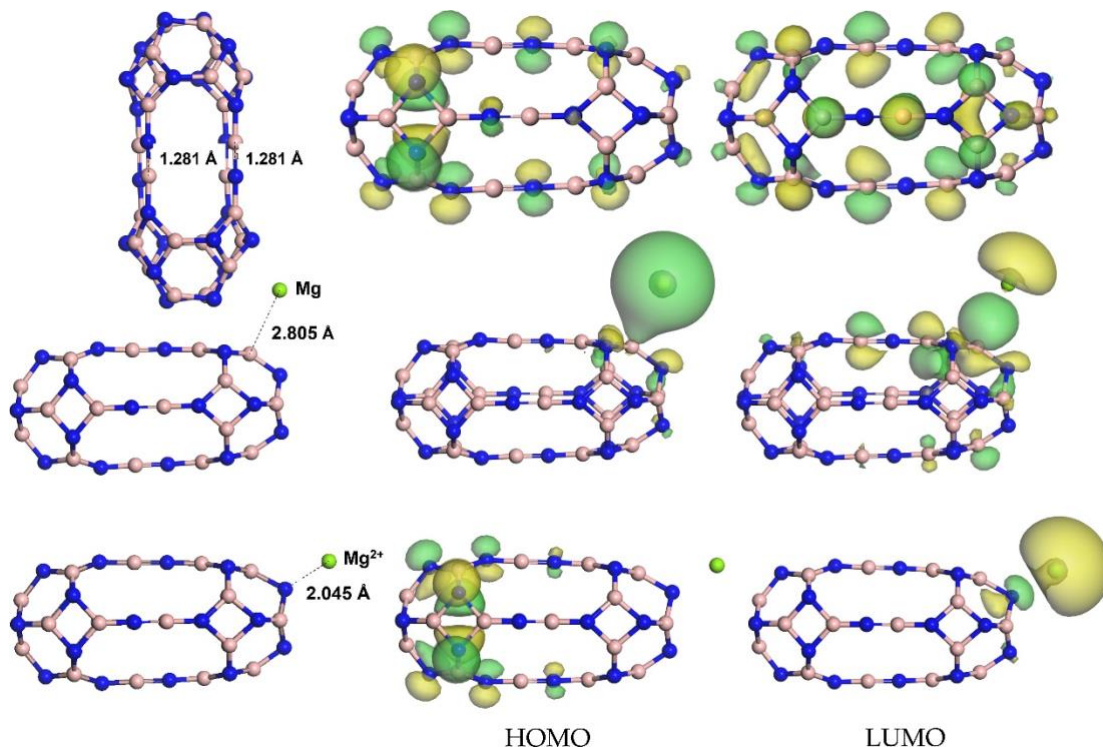


Figura 1 - Strutture ottimizzate geometricamente e plot degli orbitali molecolari per le nanocapsule $B_{24}N_{24}$, $B_{24}N_{24}@Mg$ and $B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$. Blu: atomi di azoto; rosa: atomi di boro; verde: atomi di magnesio. Le distanze sono espresse in Å (Angstrom).

Anche in termini di proprietà elettroniche, l'effetto dell'adsorbimento di Mg e Mg^{2+} è completamente diverso, con un gap energetico HOMO-LUMO di 2.369 eV per $B_{24}N_{24}@Mg$ e di 0.285 eV per $B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$ (ulteriori dettagli sono riportati nell'allegato tecnico). Considerando la nanocapsula $B_{24}N_{24}$ come materiale anodico per le batterie agli ioni di magnesio (MIB), la tensione della cella calcolata è di 3.38 V, significativamente superiore ai 2.7 V riportati in letteratura per la nanocapsula $B_{12}N_{12}$.

Abbiamo calcolato le proprietà ottiche per le strutture utilizzando la teoria TD-DFT, andando oltre l'approssimazione di particella singola provando diversi kernel per il calcolo dell'assorbimento ottico. In Figura 2 è riportato l'assorbimento ottico di $B_{24}N_{24}$ calcolato in approccio TD-DFT con i tre kernel, mostrando che il kernel ALDA include ulteriori contributi rispetto a RPA e ALDax utili ad una accurata descrizione dell'assorbimento ottico (ulteriori dettagli sono nell'allegato tecnico). Nel seguito adotteremo il kernel ALDA per il calcolo delle proprietà ottiche.

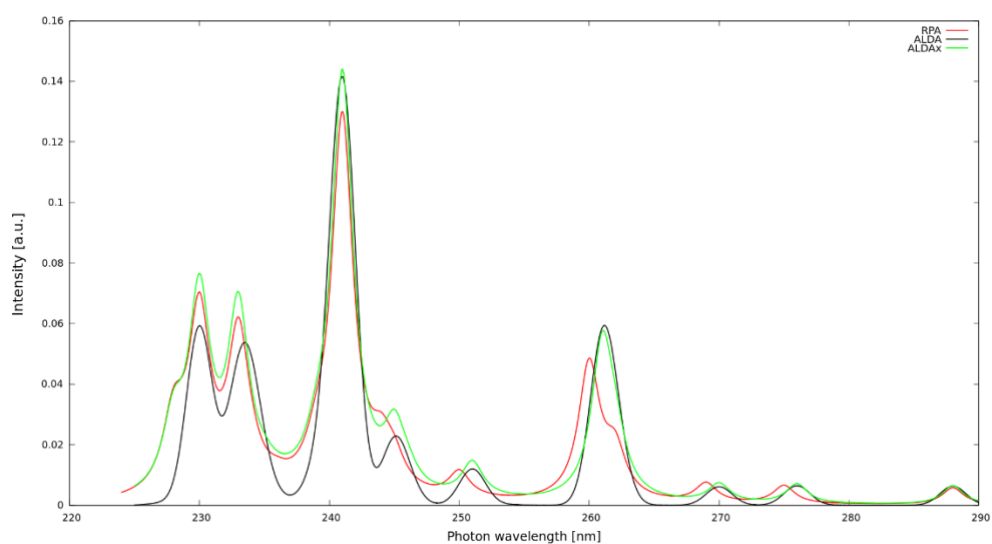


Figura 2 - Assorbimento ottico di B₂₄N₂₄ calcolato in approccio TD-DFT con i kernel RPA, ALDA e ALDAX.

Nanogabbia	E_{inter}[Ha]	E_{gap}[eV]	V_{cell}[V]@ 298.15 K	ΔG_{cell}[kcal/mol]	E_{form}[eV/atom]
B₂₄N₂₄	-	4.261	-	-156.1	-0.48
B ₂₄ N ₂₄ @Mg	+0.27	2.369	-	-	-
B ₂₄ N ₂₄ @Mg ²⁺	-6.50	0.285	3.38	-	-
Cl₂/B₂₄N₂₄	-	1.473	-	-140.2	-0.40
Cl ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg	-0.41	0.067	-	-	-
Cl ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg ²⁺	-6.58	0.289	3.04	-	-
Br₂/B₂₄N₂₄	-	1.671	-	-146.7	-0.37
Br ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg	-0.19	0.169	-	-	-
Br ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg ²⁺	-6.58	0.360	3.18	-	-
I₂/B₂₄N₂₄	-	2.184	-	-166.7	-0.29
I ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg	+0.11	0.851	-	-	-
I ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg ²⁺	-7.24	0.136	3.61	-	-
S₂/B₂₄N₂₄	-	0.004	-	-150.0	-0.42
S ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg	-0.49	0.081	-	-	-
S ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg ²⁺	-6.94	0.120	3.25	-	-
Se₂/B₂₄N₂₄	-	0.037	-	-161.6	-0.38
Se ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg	-0.43	2.272	-	-	-
Se ₂ /B ₂₄ N ₂₄ @Mg ²⁺	-7.43	0.086	3.50	-	-

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.

7.4 Endofullereni Alogenici di $B_{24}N_{24}$

L'incapsulamento di alogeni diatomici comporta un allargamento delle nanocapsule $B_{24}N_{24}$ con un allungamento dei ponti B-N. Le loro lunghezze aumentano scendendo lungo il Gruppo 17 della tavola periodica, risultando pari a 1.289 Å per $Cl_2/B_{24}N_{24}$, 1.301 Å per $Br_2/B_{24}N_{24}$ e 1.311 Å per $I_2/B_{24}N_{24}$. Lo stesso andamento si osserva per il valore del gap energetico (vedi Tabella 1). Le strutture atomiche e gli orbitali sono mostrati in Figura 3. Maggiori dettagli sono riportati nell'allegato tecnico.

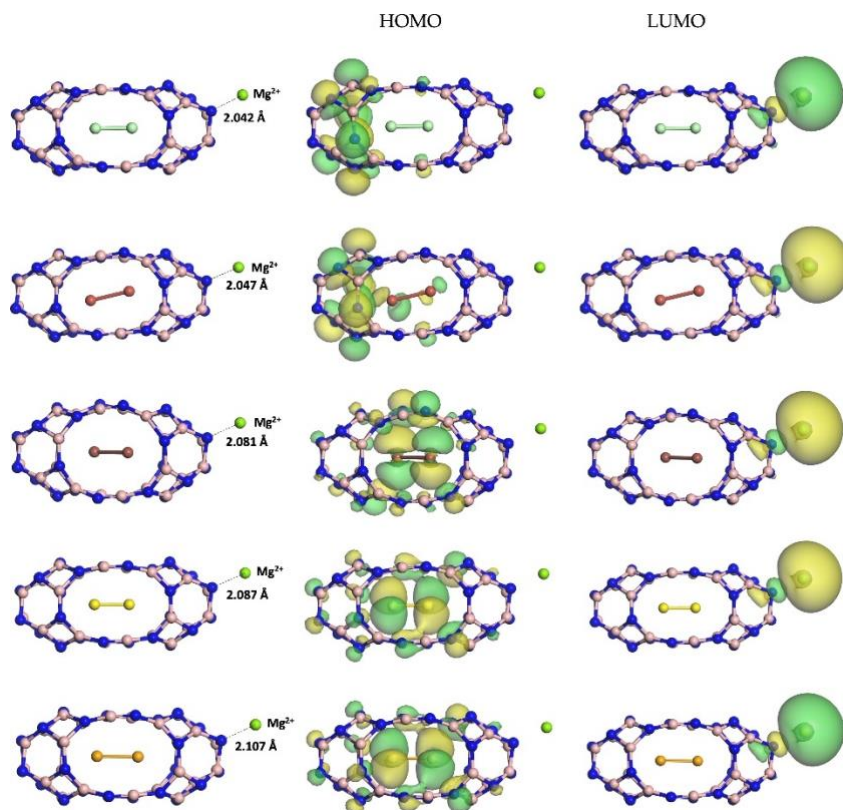


Figura 3 - Strutture ottimizzate geometricamente e plot degli orbitali molecolari per $Cl_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$, $Br_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$, $I_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$, $S_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$ e $Se_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$. Le distanze sono espresse in Å (Angstrom).

Per discernere la natura dei legami chimici, i dettagli dell'arrangiamento atomico e per predire le misure sperimentali, sono stati calcolati gli spettri Raman per $B_{24}N_{24}$, $I_2/B_{24}N_{24}$ e $I_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$ (vedi Figura 4). L'adsorbimento di Mg^{2+} modifica drasticamente lo spettro Raman per spostamenti superiori a 80 cm^{-1} . I picchi Raman più forti nell'intervallo $80\text{--}190\text{ cm}^{-1}$ e $260\text{--}320\text{ cm}^{-1}$ sono ancora presenti nello spettro di $I_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$, ma risultano meno visibili rispetto ai picchi più pronunciati associati ai modi del magnesio. Ulteriori dettagli sono riportati nell'allegato tecnico. Gli spettri di assorbimento ottico calcolati con TD-DFT per $B_{24}N_{24}$ e $I_2/B_{24}N_{24}$, utilizzando la teoria ALDA-XC Kernel, mostrano picchi superiori a 4 eV e 2 eV, rispettivamente (vedi Figura 5). Il picco di energia più bassa è attribuito all'eccitazione elettronica HOMO-LUMO debole in $I_2/B_{24}N_{24}$ a 2.35 eV, mentre la stessa eccitazione in $B_{24}N_{24}$ si verifica a 4.29 eV. Ulteriori dettagli sono riportati nell'allegato tecnico. Infine, l'analisi suggerisce che l'incapsulamento di alogeni diatomici migliora il voltaggio della cella rispetto al $B_{24}N_{24}$. Per l'endonanocapsula con I_2 , si ottiene un voltaggio di 3.61 V a 1 atm e 298.15 K, maggiore dei 3.38 V della nanocapsula originale (vedi Figura 8).

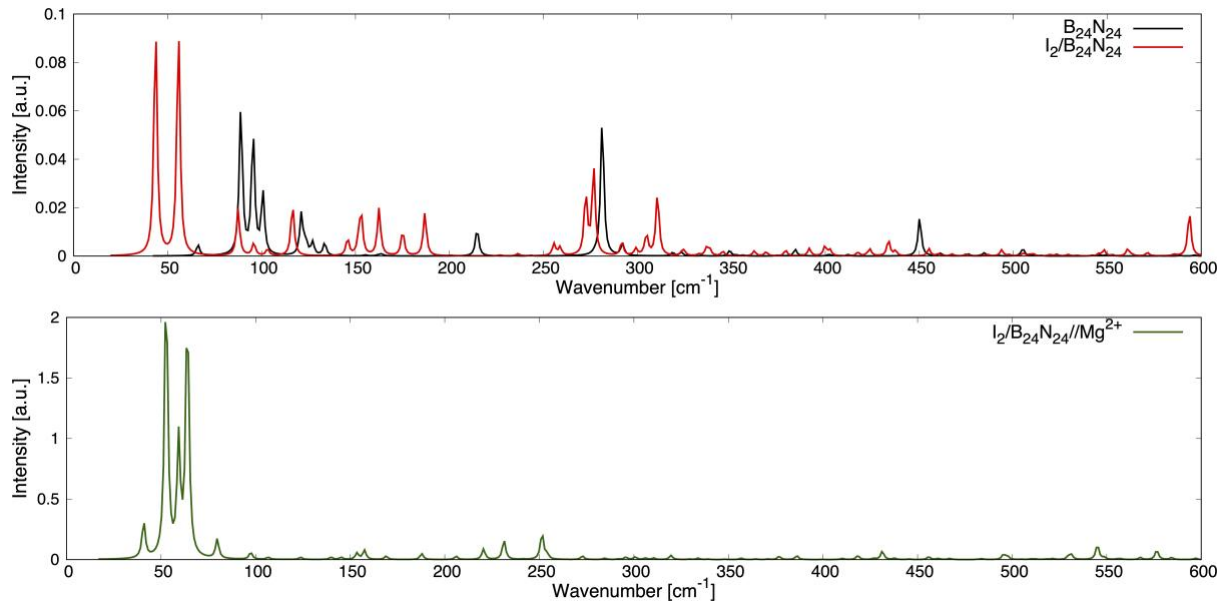


Figura 4 - Spettro Raman di $B_{24}N_{24}$, $I_2/B_{24}N_{24}$ (panello superiore) e $I_2/B_{24}N_{24}/Mg^{2+}$ (panello inferiore) a $T = 298.15$ K e lunghezza d'onda di eccitazione $\lambda = 514.5$ nm.

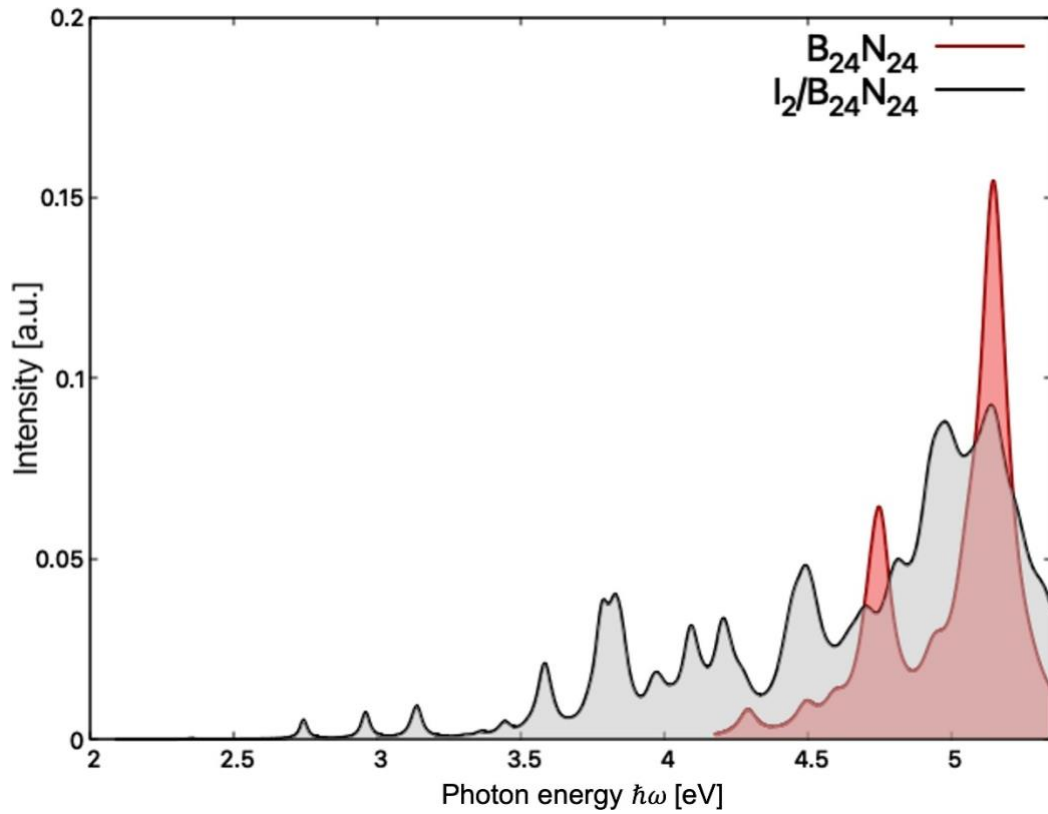


Figura 5 - Assorbimento ottico di $B_{24}N_{24}$, $I_2/B_{24}N_{24}$ calcolato in approccio TD-DFT con il kernel ALDA.

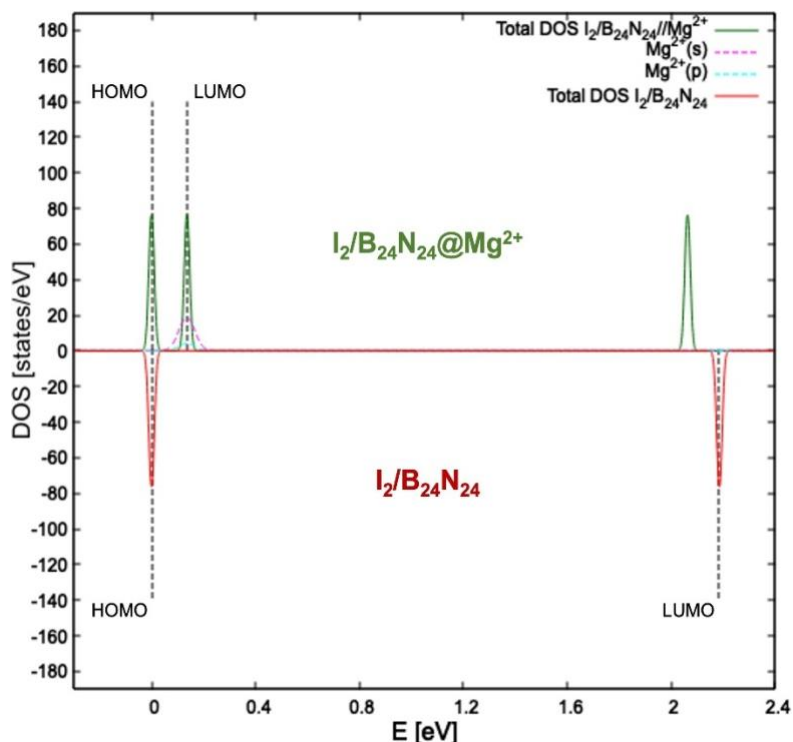


Figura 6 - Dettaglio della densità degli stati proiettata per atomo e momento angolare (pDOS) calcolata per $I_2/B_{24}N_{24}@Mg^{2+}$ (pannello superiore) e della densità totale degli stati (DOS) calcolata per $I_2/B_{24}N_{24}$ (pannello inferiore) al livello di teoria GGA-PBE. Il livello di energia del HOMO è considerato come zero della scala energetica. Le linee tratteggiate blu indicano il livello di HOMO e LUMO.

7.5 Endofullereni Calcogenici di $B_{24}N_{24}$

Le strutture geometricamente ottimizzate dei calcogeni diatomici incapsulati in $B_{24}N_{24}$ mostrano un allungamento dei legami B-N all'aumentare del numero atomico dell'atomo di calcogeno. La lunghezza dei legami varia da 1.289 Å per $S_2/B_{24}N_{24}$ a 1.292 Å per $Se_2/B_{24}N_{24}$, rispetto a 1.281 Å del $B_{24}N_{24}$ privo di incapsulamento (ulteriori dettagli sono riportati nell'allegato tecnico). Lo spettro di assorbimento ottico calcolato con TD-DFT per $Se_2/B_{24}N_{24}$, utilizzando la teoria ALDA Kernel, mostra picchi superiori a 1.3 eV (vedi Figura 7). I calcoli del voltaggio della cella a 1 atm e 298.15 K producono i seguenti risultati: S_2 -endonacapsula: 3.25 V; Se_2 -endonacapsula: 3.50 V. Sebbene l'incapsulamento $S_2/B_{24}N_{24}$ risulti meno efficiente rispetto alla nanocapsula priva di incapsulamento come anodo per batterie al magnesio, $Se_2/B_{24}N_{24}$ è chiaramente in grado di raggiungere un voltaggio superiore rispetto a $B_{24}N_{24}$, sebbene rimanga inferiore rispetto al voltaggio osservato per $I_2/B_{24}N_{24}$ (vedi Figura 8).

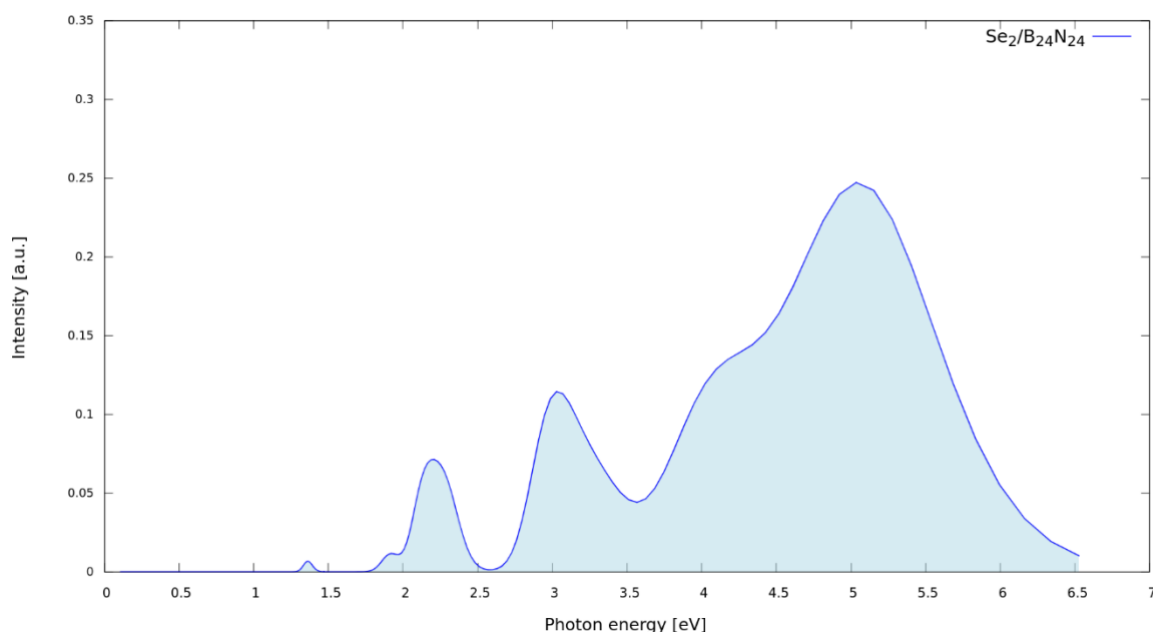


Figura 7 - Assorbimento ottico di $\text{Se}_2/\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ calcolato in approccio TD-DFT con il kernel ALDA.

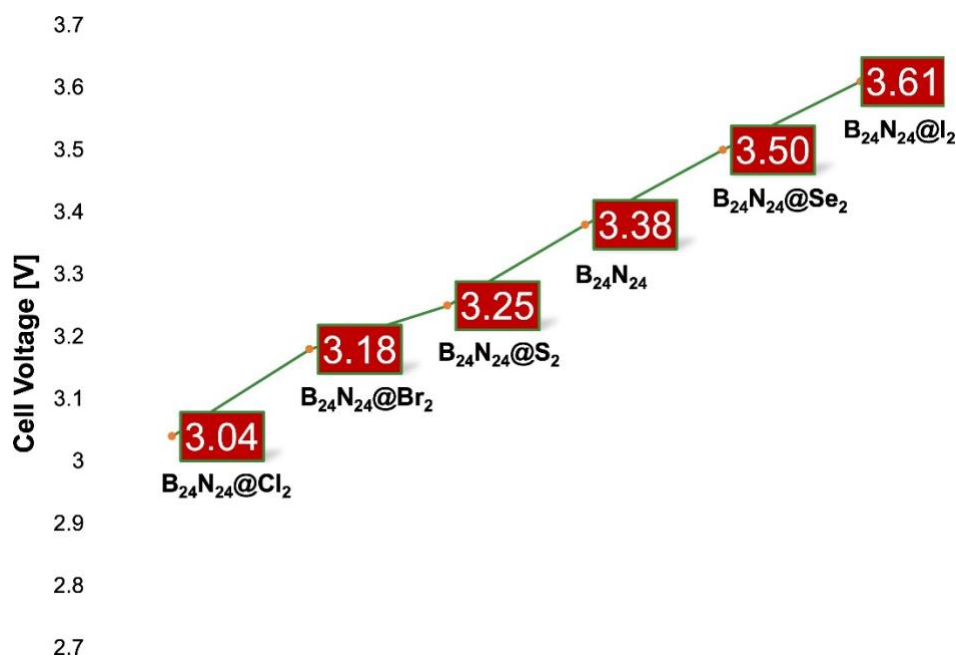


Figura 8 - Andamento del potenziale V_{cell} a 298.15 K e 1 atm per le nanostrutture investigate.

7.6 Conclusioni

La struttura atomica della nanocapsula $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ è altamente simmetrica e stabile, permettendole di mantenere la propria forma e integrità strutturale, caratteristiche essenziali per le sue potenziali applicazioni in vari campi, inclusi la catalisi e l'immagazzinamento di energia. Inoltre, la sua particolare struttura geometrica consente l'incapsulamento di molecole, una possibilità sfruttabile per migliorare le proprietà elettrochimiche di questo nanomateriale.

Basandosi sull'approccio TD-DFT, questo studio ha indagato l'effetto dell'incapsulamento di alogeni e calcogeni diatomici omounucleari e l'interazione delle endonanocapsule risultanti con il catione Mg^{2+} . Abbiamo dimostrato che un'interazione più forte con Mg^{2+} porta a un aumento

della tensione di cella con un impatto positivo sulle prestazioni delle batterie ricaricabili al magnesio.

L'analisi della popolazione di Mulliken ha chiarito che una carica più negativa sulla molecola incapsulata ha tre importanti conseguenze: aumenta l'interazione tra l'endonanocapsula di alogeno/calcogeno e Mg^{2+} , evidente dai valori di energia di interazione; riduce il gap energetico HOMO-LUMO al livello di teoria PBE-GGA; ottiene una tensione di cella migliore rispetto a quella della $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ integra. Dato che $\text{I}_2/\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ si è rivelata in grado di raggiungere la tensione di cella più alta tra i sistemi studiati, è stata effettuata un'analisi approfondita di questa endonanocapsula, inclusi i calcoli degli spettri Raman e di assorbimento ottico.

Gli spettri Raman hanno permesso di identificare le principali vibrazioni dei legami π B-N, quelle della molecola I_2 incapsulata e dello ione Mg^{2+} adsorbito. Parallelamente, gli spettri di assorbimento ottico hanno evidenziato le eccitazioni elettroniche caratteristiche di $\text{I}_2/\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ e $\text{S}_2/\text{B}_{24}\text{N}_{24}$, permettendo un confronto con quelle di $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$. Da un lato, l'analisi delle proprietà vibrazionali e ottiche getta luce sulla natura dei legami chimici e sugli effetti degli arrangiamenti atomici, dall'altro può guidare la caratterizzazione sperimentale di questi nanomateriali, sia con spettroscopia in situ che operando.

I nostri studi sulla geometria, il sito di adsorbimento, la forza di interazione e la tensione di cella risultante dall'adsorbimento dello ione magnesio su $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ incapsulando molecole di alogeni o calcogeni diatomici, aprono la strada alla preparazione sperimentale come anodi per batterie agli ioni di magnesio. Inoltre, le proprietà di questi nanomateriali mostrano prestazioni avanzate con un basso impatto ambientale derivante dall'abbondanza naturale di Mg e I e dall'inerzia chimica del BN.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

8.1 Contributo riferito all'esecuzione delle attività di ricerca e l'ottenimento dei risultati di eventuali consulenze

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

9 Pubblicazioni scientifiche

9.1 Elenco delle pubblicazioni scientifiche eventualmente risultanti dall'attività svolta

Corona, D.; Buonocore, F.; Bechstedt, F.; Celino, M.; Pulci, O. Structural, Electronic and Vibrational Properties of $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ Nanocapsules: Novel Anodes for Magnesium Batteries, *Nanomaterials* 2024, 14, 271. <https://doi.org/10.3390/nano14030271>

10 Eventi di disseminazione

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

Domenico Corona, Encapsulated BN Nanocages and Nanocapsules as anode materials for Magnesium Batteries: A DFT Study. Italian Workshop on Energy Storage 2024, 7 – 9 Febbraio 2024, Rome, Italy.