

# بررسی ویژگی‌های مکانیک کوانتومی برخی نانولوله‌های کربنی و نیتريد بور دسته‌صندلی برای ایجاد باتری‌های یون منیزیم: یک مطالعه محاسباتی

معصومه شهرکی، پویا کریمی\*، محمود سنجولی، مهدیه پورسرگل، حجت ثمره دلارامی

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زایل، زایل، ایران

**چکیده:** باتری‌های قابل شارژ یون منیزیم برای ذخیره‌ی انرژی الکتریکی مفید هستند زیرا فراوانی و چگالی انرژی منیزیم از لیتیم بیشتر است. در این تحقیق، با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی ساختار اولیه‌ی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره دسته‌صندلی (۴و۴)، (۵و۵) و (۶و۶) با استفاده از روش M06-2X و مجموعه پایه‌ی 6-31g(d,p) توسط بسته نرم‌افزاری گوسین ۰۹ بهینه شده است. سپس، برهمکنش یون منیزیم با این ساختارها مطالعه شد تا قابلیت آنها برای ساخت باتری‌های منیزیمی ارزیابی شود. نتایج نشان می‌دهد که کمپلکس‌های ایجاد شده از این ساختارها انرژی‌های اتصال خوبی دارند و هرچه قطر خارجی نانولوله‌ها بیشتر باشد انرژی اتصال مطلوب‌تر است. در واقع، فاصله انرژی این نانولوله‌ها با افزایش قطر نانولوله کاهش می‌یابد و بر قدرت اتصال آنها به یون منیزیم تأثیر می‌گذارد. از طرفی، نانولوله‌های نیتريد بور متناظر با نوع کربنی نیز با روش مشابهی بهینه شد و برهمکنش یون منیزیم با این ساختارها نیز بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که نانولوله‌های نیتريد بور با قطر خارجی کمتر کمپلکس‌های با انرژی اتصال بیشتر با یون منیزیم تشکیل می‌دهند. به طور کلی، هر دو نوع این نانولوله‌ها گزینه‌های خوبی برای تهیه‌ی ماده‌ی آندی در باتری‌های یون منیزیم هستند. سرانجام، بیشتر شدن انرژی اتصال کمپلکس‌های آنها با یون منیزیم با افزایش ولتاژ باتری همراه است.

**واژه‌های کلیدی:** نانولوله، نیتريد بور، باتری یون منیزیم، انرژی اتصال، مکانیک کوانتومی

**KEYWORDS:** Nanotube, Boron nitride, Magnesium-ion battery, Binding energy, Quantum mechanics

## مقدمه

به مقدار قابل ملاحظه‌ای بیشتر شد [۱۲]. به تازگی، عملکرد برخی مولکول‌ها به عنوان آند در باتری‌های یون لیتیم مطالعه شده است [۳]. با این وجود، باتری‌های یون لیتیم مضراتی از جمله انرژی ذخیره شده با ولتاژ پایین، قیمت بالا و آلودگی محیط زیست را دارند. همچنین، ظرفیت این باتری‌ها در طول چرخه شارژ - دشارژ کاهش می‌یابد و در صورت عدم استفاده

از ابتدای قرن نوزدهم میلادی به بعد پیشرفت زیادی در زمینه باتری‌ها صورت گرفت و اولین باتری‌های قابل شارژ سرب اسید در اواسط این قرن ساخته شد. باتری‌های قابل شارژ نیکل - کادمیوم و نیکل - هیدرید در طول قرن بیستم طراحی شدند. چرخه پیشرفت باتری‌های قابل شارژ با اختراع اولین باتری‌های یون لیتیم توسعه یافت و با به کارگیری نانوذرات گوناگون در این باتری‌ها در اواخر قرن بیستم بازده آنها

\* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: pkarimi@uoz.ac.ir

در مقایسه با ترکیب مشابه که دارای عنصر قلع در ساختار خود است به دلیل سد نفوذ کمتر منیزیم مطلوب تر است [۱۸]. پتانسیل برخی نانولوله‌های فلزی مانند سولفید مولیبدن و سولفید تنگستن نیز به عنوان الکتروود در باتری‌های یون منیزیم با روش‌های محاسباتی ارزیابی شده است. نتایج نشان‌دهنده ویژگی‌های اتصال به‌طور قابل توجه بهتر منیزیم در مقایسه با لیتیم است [۱۹]. همچنین، بیشترین ولتاژ اندازه‌گیری شده برای این باتری‌ها حدود یک ولت است.

برخی دانشمندان نیز با استفاده از نانوساختارهای کربنی با شکل‌های گوناگون از جمله مخروط، صفحه، لوله و قفس باتری‌های یون منیزیم را شبیه‌سازی کرده‌اند [۲۰]. نتایج کار آنها مشخص کرد که ولتاژ باتری‌های شبیه‌سازی شده در محدوده ۴/۱۴-۳/۰۹ ولت است. به تازگی، در یک مقاله مروری محاسباتی به گزینه‌های گوناگون برای مواد سازنده الکتروودهای باتری‌های یون منیزیم اشاره شده است [۲۱]. به نظر می‌رسد که ترکیبات نانو بتوانند بر عملکرد این باتری‌ها تأثیر خوبی داشته باشند. بنابراین در این تحقیق، قابلیت برخی نانولوله‌های کربنیتک دیواره دسته‌سندلی برای طراحی باتری‌های یون منیزیم بررسی شده و ولتاژ باتری‌های مربوطه محاسبه شده است. برای شبیه‌سازی این باتری‌ها یون منیزیم درون نانولوله‌ها قرار داده شده و سپس کمپلکس‌های جدید ایجاد شده بهینه‌سازی می‌شود. همچنین، از نانولوله‌های نیتريدبور متناظر با نوع کربنی نیز استفاده شده تا ویژگی‌های آنها با یکدیگر مقایسه شود. داده‌های انرژی، ساختاری، چگالی‌های بار الکترون، انتقال بار، ولتاژ باتری، آروماتیسیت و توزیع فضایی اربیتال‌های مولکولی این ترکیبات نیز بررسی می‌شود. در شکل ۱ نانولوله‌های کربنی دسته‌سندلی استفاده شده در این تحقیق نشان داده شده است.

### روش‌های محاسباتی

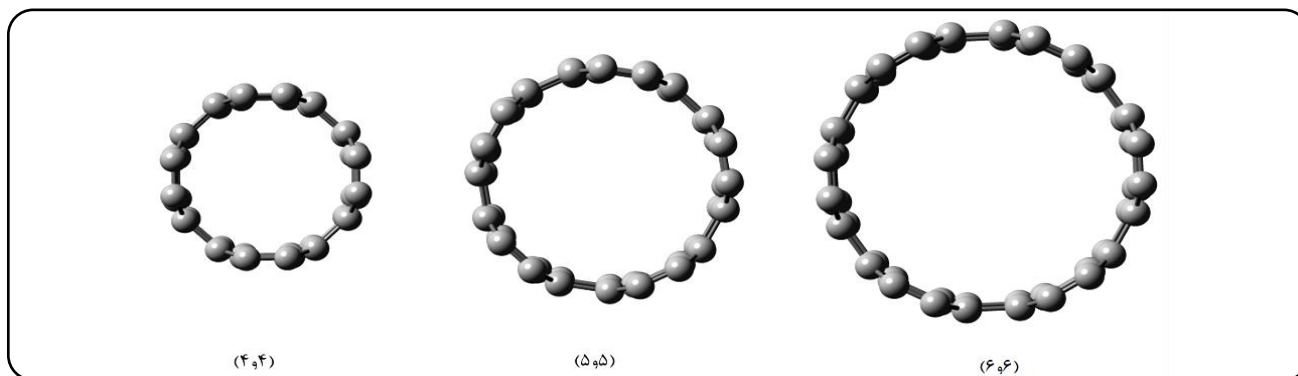
ابتدا نانولوله‌های نشان داده شده در شکل ۱ توسط نرم افزار گاوس و یو‌ا‌طراحی شده و سپس با استفاده از نرم افزار گوسین ۲۰۹ [۲۲] و روش M06-2X [۲۳] با مجموعه پایه‌ی 6-31G(d,p) بهینه شده است. پیش از این، استفاده از روش M06-2X در بررسی باتری‌های یونی گزارش شده [۲۴-۲۷] و در این کار نیز از آن استفاده شده است. همه ساختارها شامل نانولوله، یون منیزیم - نانولوله و منیزیم - نانولوله در نظر گرفته شد.

شارژ آن تخلیه می‌شود. به‌علاوه، الکترولیت شیمیایی موجود در این باتری‌ها ممکن است در صورت قرار گرفتن در معرض دمای بالا و یا سوراخ شدن، ناپایدار شود و منجر به انفجار و یا آتش‌سوزی شود [۴]. یکی از جایگزین‌های لیتیم در باتری‌های قابل شارژ، سدیم است. باتری‌های یون سدیم [۵] به دلیل قیمت پایین و در دسترس بودن به‌عنوان باتری‌های مفید پیشنهاد می‌شوند [۶]. استفاده از نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن [۷ و ۸] و مولکول‌های کوچک شبیه گرافن به عنوان آند در باتری‌های یون سدیم پیشنهاد شده است [۹]. اثر انحنای نانوساختارهای نیتريدبور نیز بر روی عملکرد باتری‌های یون سدیم مطالعه شده و نشان می‌دهد که تعامل اتم سدیم با سطح ساختارهای نیتريدبور نقش اصلی را در تعیین ولتاژ سلولی ایفا می‌کند [۱۰]. همچنین، بعضی از ترکیبات نانو از جمله نانوصفحات تشکیل شده از اتم‌های بور و نیتروژن برای باتری‌های یون سدیم مناسب هستند [۱۱]. به هر جهت، عیب باتری‌های یون سدیم این است که غلظت بالای دارنده برای خودروها و ابزارهای الکترونیکی مناسب نیستند.

باتری‌های یون منیزیم [۱۲] می‌توانند به عنوان جایگزین باتری یون لیتیم استفاده می‌شوند، زیرا منیزیم چگالی انرژی بالاتری نسبت به لیتیم دارد و در پوسته‌ی زمین به میزان بیشتری وجود دارد. همچنین، منیزیم طبیعت غیرخورنده، ثبات شیمیایی و قیمت مناسب‌تری در مقایسه با فلزات دیگر مانند مس و کبالت دارد. به‌علاوه، این باتری‌ها در مقایسه با نوع لیتیمی سریعتر شارژ می‌شوند [۱۳ و ۱۴]. برخی محققین به صورت آزمایشی اکسید منیزیم را به عنوان ماده‌ی آندی برای باتری‌های منیزیمی قابل شارژ مطالعه کردند. مطالعات آنها نشان داد که یون منیزیم نویدبخش یک ماده‌ی کاتدی برای باتری‌های قابل شارژ منیزیم است که در این راستا ظرفیت آن می‌تواند به‌طور قابل توجهی بهبود داده شود [۱۵]. از طرفی، نانولوله‌های سولفید تیتانیوم نیز می‌توانند در باتری‌های منیزیمی استفاده شوند که مزایای مهمی از جمله سازگاری با محیط زیست، بی‌خطر بودن و ظرفیت نسبی بالا را دارند [۱۶]. در سال ۲۰۱۸ میلادی، برخی دانشمندان نتایج محاسبات و شبیه‌سازی‌های نظری را بر روی فسفورن به عنوان ماده‌ای که می‌تواند به عنوان آند برای باتری‌های منیزیمی استفاده شود گزارش کردند [۱۷]. نتایج کار آنها نشان داد که میانگین ولتاژ اندازه‌گیری شده باتری ذکر شده برابر با ۰/۸۳۳ ولت است. همچنین، محاسبات آنها نشان داد که استفاده از فسفورن به عنوان آند در باتری شبیه‌سازی شده

(۱) GaussView

(۲) Gaussian09



شکل ۱- نانولوله‌های کربنی استفاده شده برای طراحی باتری‌های یون منیزیم

جدول ۱- داده‌های انرژی مربوط به نانولوله‌های کربنی بهینه شده در سطح نظری M06-2X/6-31G(d,p) (انرژی‌ها بر حسب الکترون ولت است).

نانولوله کربنی	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	فاصله انرژی
(۴و۴)	-۵/۶۳۷	-۳/۲۸۴	۲/۳۵۳
(۵و۵)	-۵/۷۱۵	-۳/۳۶۱	۲/۳۵۵
(۶و۶)	-۵/۷۳۰	-۳/۴۴۸	۲/۲۸۲

$$PDI = \frac{\delta(1,4) + \delta(2,5) + \delta(3,6)}{3} \quad (۶)$$

در این رابطه عددهای در هر پرانتز مربوط به اتم‌هایی می‌شوند که در موقعیت پارا نسبت به هم قرار گرفته‌اند. این شاخص بر مبنای عدم استقرار الکترون‌های  $\pi$  در حلقه است که مهم‌ترین دلیل آروماتیسیته است.

## نتیجه‌ها و بحث

### تحلیل ساختار و انرژی

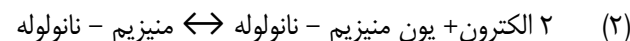
در این تحقیق، از نانولوله‌های کربنی و نیتريدیور تک‌دیواره دسته‌صندلی (۴و۴)، (۵و۵) و (۶و۶) استفاده شده است. در جدول ۱ داده‌های انرژی بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده<sup>۴</sup> و پائین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده<sup>۵</sup> و فاصله‌ی انرژی نانولوله‌ها بر حسب الکترون ولت ارائه شده است.

به نظر می‌رسد که کمتر شدن فاصله‌ی انرژی نانولوله‌ها با افزایش قطر آنها بر ترتیب انرژی‌های برهمکنش با یون منیزیم تأثیر می‌گذارد. پارامترهای ساختاری مهم برای توصیف ترکیبات مورد نظر در جدول ۲

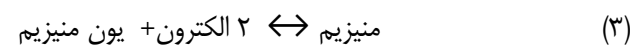
برای محاسبه‌ی ولتاژ سل ( $V_{cell}$ ) از معادله نرنست به صورت زیر استفاده شد:

$$V_{cell} = -\Delta G_{cell}/zF \quad (۱)$$

که  $F$  ثابت فارادی،  $Z$  بار یون منیزیم و  $\Delta G_{cell}$  تغییر انرژی آزاد گیبس واکنش کلی سل است. در آند واکنش زیر انجام می‌شود:



در کاتد نیز واکنش زیر انجام می‌شود:



در محاسبات نظری رابطه زیر برقرار است:

$$\Delta G_{cell} = \Delta E_{cell} + P\Delta V + \Delta S \quad (۴)$$

فرض می‌شود که مشارکت حجم و انتروپی در ولتاژ سل خیل کم است. بنابراین،

$$\Delta G_{cell} \approx \Delta E_{cell} \quad (۵)$$

خواص مکان‌شناختی چگالی بار الکترونی با استفاده از روش اتم‌ها در مولکول‌ها<sup>۱</sup> بر روی توابع موج بدست آمده در سطح نظری فوق‌توسط نرم افزار AIM2000 [۲۸] محاسبه شده است. برای ارزیابی آروماتیسیته حلقه‌ها از معیار  $PDI^2$  (شاخص عدم استقرار الکترونی در موقعیت پارا) که بر مبنای معیار الکترونی است استفاده شده است [۲۹]. این شاخص در سال ۲۰۰۳ توسط پواتر<sup>۳</sup> و همکاران معرفی شد و از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

(۱) Atoms in molecules (AIM)

(۳) Poater

(۵) Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)

(۲) Para delocalization index

(۴) Highest occupied molecular orbital (HOMO)

جدول ۲- مجموع طول پیوندهای حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های کربنی و کمپلکس‌ها بهینه شده در سطح نظری (M06-2X/6-31G(d,p) (طول پیوند بر حسب آنگستروم است).

حلقه د	حلقه ج	حلقه ب	حلقه الف	نانولوله کربنی
۸/۵۶۹۷ و ۸/۶۰۰۹	۸/۵۶۹۶ و ۸/۶۰۰۹	۸/۵۶۹۶ و ۸/۶۰۰۶	۸/۵۶۹۷ و ۸/۶۰۰۶	(۴و۴)
۸/۵۹۰۸ و ۸/۵۷۱۵	۸/۵۹۰۸ و ۸/۵۷۲۷	۸/۵۹۰۳ و ۸/۵۷۲۶	۸/۵۹۰۳ و ۸/۵۷۱۳	(۵و۵)
۸/۵۸۱۶ و ۸/۵۶۰۱	۸/۵۸۱۷ و ۸/۵۶۰۱	۸/۵۸۱۷ و ۸/۵۶۰۱	۸/۵۸۱۶ و ۸/۵۶۰۱	(۶و۶)

جدول ۳- مجموع بارهای اتمی حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های کربنی محاسبه شده در سطح نظری (M06-2X/6-31G(d,p) (بارها بر حسب واحد بار الکترون است).

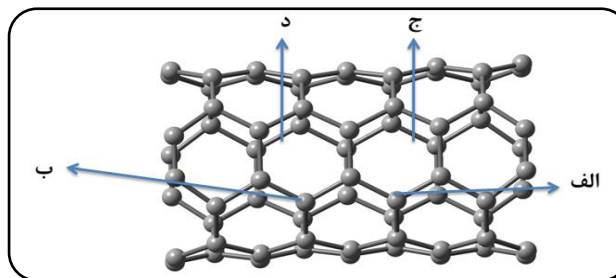
حلقه د	حلقه ج	حلقه ب	حلقه الف	نانولوله کربنی
۰/۰۱۶۵	۰/۰۱۶۵	۰/۰۱۶۵	۰/۰۱۶۵	(۴و۴)
۰/۰۱۶۹	۰/۰۱۶۹	۰/۰۱۷۱	۰/۰۱۷۱	(۵و۵)
۰/۰۱۵۶	۰/۰۱۵۶	۰/۰۱۵۶	۰/۰۱۵۶	(۶و۶)

همچنین، مجموع طول پیوندهای حلقه‌های مرکزی نانولوله‌ها در کمپلکس‌های مربوطه نیز محاسبه شده و در جدول ۲ به صورت مورب ذکر شده است. نتایج نشان می‌دهد که تشکیل کمپلکس منجر به افزایش مجموع طول پیوندهای حلقه‌های ذکر شده در نانولوله‌ی کربنی (۴و۴) می‌شود، اما در مورد نانولوله‌های کربنی (۵و۵) و (۶و۶) مجموع این طول پیوندها کاهش می‌یابد. این کاهش طول پیوندها بر پایداری کمپلکس‌های مربوط به این نانولوله‌ها با یون منیزیم اثر می‌گذارد، زیرا انرژی اتصال کمپلکس‌های یون منیزیم با نانولوله‌های کربنی (۵و۵) و (۶و۶) بیشتر از کمپلکس مربوط به نانولوله‌ی کربنی (۴و۴) است.

### بارهای اتمی و آروماتیسیته

به منظور درک بهتر برهمکنش نانولوله‌ها با یون منیزیم، بارهای اتمی نانولوله‌ها و کمپلکس‌ها محاسبه و بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که بار منیزیم در کمپلکس‌ها تغییر می‌کند و این تغییر در کمپلکس‌هایی که از نانولوله‌های با قطر خارجی بزرگتر تشکیل شده‌اند بیشتر است. بنابراین، این مسئله نیز می‌تواند بر میزان انرژی‌های اتصال کمپلکس‌ها تأثیر بگذارد. جهت انتقال بار منفی از نانولوله‌ی کربنی به طرف یون منیزیم است. همچنین، مجموع بار اتم‌های سازنده‌ی حلقه‌های الف، ب، ج و د در نانولوله‌های کربنی مربوطه محاسبه و در جدول ۳ آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، توزیع بارهای اتمی در نانولوله‌ها متفاوت است و مجموع بار اتم‌های سازنده حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های



شکل ۲- تصویر از پهلو و نامگذاری حلقه‌های مرکزی در یک نمونه از نانولوله‌های استفاده شده (حلقه‌های الف و ب در جلو و حلقه‌های ج و د در پشت قرار دارند)

آورده شده است. این پارامترها شامل مجموع طول پیوندهای حلقه‌های مرکزی در دو طرف نانولوله بصورت متقارن است که با الف، ب، ج و د نامگذاری شده و در شکل ۲ ارائه شده است.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در نانولوله‌های کربنی با قطر خارجی بزرگتر بطور نسبی مجموع طول پیوندهای حلقه‌های مرکزی بیشتر است. به منظور بررسی قابلیت این نانولوله‌ها به عنوان ماده‌ی آندی در طراحی باتری‌های یون منیزیم، برهمکنش یون منیزیم با این ترکیبات مطالعه شد. نتایج نشان می‌دهد که با بیشتر شدن قطر خارجی نانولوله‌های کربنی، برهمکنش یون منیزیم با آنها مطلوب‌تر می‌شود. برای مقایسه میزان برهمکنش نانولوله‌ها با یون منیزیم از معیار انرژی اتصال استفاده شده است. در واقع، ابتدا انرژی برهمکنش کمپلکس‌ها از رابطه‌ی زیر محاسبه شده و سپس انرژی اتصال از ضرب کردن انرژی برهمکنش در عدد منفی یک بدست می‌آید.

= انرژی برهمکنش

$$(7) \quad (\text{انرژی نانولوله} + \text{انرژی یون منیزیم}) - \text{انرژی کمپلکس}$$

ترتیب انرژی اتصال (بر حسب کیلوکالری بر مول) کمپلکس‌های ایجاد شده از برهمکنش نانولوله‌های کربنی با یون منیزیم بصورت زیر است:

$$207/66: \text{نانولوله (6و6)} < 199/69: \text{نانولوله (5و5)} < 184/96: \text{نانولوله (4و4)}$$

جدول ۴- آروماتیسیته حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های کربنی و کمپلکس‌های متناظر بر اساس معیار PDI

حلقه د	حلقه ج	حلقه ب	حلقه الف	نانولوله
۰/۰۳۲۷۴ و ۰/۰۳۸۱۱	۰/۰۳۲۷۴ و ۰/۰۳۸۱۲	۰/۰۳۲۷۲ و ۰/۰۳۸۱۱	۰/۰۳۲۷۲ و ۰/۰۳۸۱۲	(۴و۴)
۰/۰۳۴۳۵ و ۰/۰۳۱۵۱	۰/۰۳۴۶۰ و ۰/۰۳۱۵۱	۰/۰۳۴۴۹ و ۰/۰۳۱۴۲	۰/۰۳۴۲۴ و ۰/۰۳۱۴۲	(۵و۵)
۰/۰۳۴۵۸ و ۰/۰۳۱۵۵	۰/۰۳۲۷۲ و ۰/۰۳۱۵۵	۰/۰۳۴۵۸ و ۰/۰۳۱۵۵	۰/۰۳۴۵۸ و ۰/۰۳۱۵۵	(۶و۶)

جدول ۵- چگالی‌های بار الکترون حلقه‌های مرکزی نانولوله‌ها و کمپلکس‌ها محاسبه شده در سطح نظری M06-2X/6-31G(d,p) (بر حسب واحد اتمی).

حلقه د	حلقه ج	حلقه ب	حلقه الف	نانولوله
۰/۰۲۰۲ و ۰/۰۲۰۴	۰/۰۲۰۲ و ۰/۰۲۰۴	۰/۰۲۰۲ و ۰/۰۲۰۴	۰/۰۲۰۲ و ۰/۰۲۰۴	(۴و۴)
۰/۰۱۹۷ و ۰/۰۱۹۷	۰/۰۱۹۷ و ۰/۰۱۹۷	۰/۰۱۹۷ و ۰/۰۱۹۷	۰/۰۱۹۷ و ۰/۰۱۹۷	(۵و۵)
۰/۰۱۹۷ و ۰/۰۱۹۵	۰/۰۱۹۷ و ۰/۰۱۹۷	۰/۰۱۹۷ و ۰/۰۱۹۵	۰/۰۱۹۷ و ۰/۰۱۹۵	(۶و۶)

نتایج نشان می‌دهد که برهمکنش یون منیزیم منجر به کمتر شدن آروماتیسیته حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های کربنی (۴و۴) در کمپلکس‌های مربوطه می‌شود. با این وجود، در مورد برهمکنش یون منیزیم با نانولوله‌های کربنی (۵و۵) و (۶و۶) عکس این حالت مشاهده می‌شود. این نتیجه مشخص می‌کند که همانطور که قطر خارجی نانولوله‌ها در میزان آروماتیسیته حلقه‌های آنها مؤثر است، تغییر در آروماتیسیته این حلقه‌ها در اثر برهمکنش با یون منیزیم نیز به این عامل بستگی دارد. در واقع، در اثر برهمکنش یون منیزیم با نانولوله‌های کربنی (۵و۵) و (۶و۶) تغییر کمتری در آروماتیسیته حلقه‌های مرکزی آنها در مقایسه با نانولوله‌های کربنی (۴و۴) دیده می‌شود و این عامل نیز به بیشتر شدن انرژی اتصال کمپلکس‌های آنها با یون منیزیم کمک می‌کند.

#### تحلیل اتم‌ها در مولکول‌ها

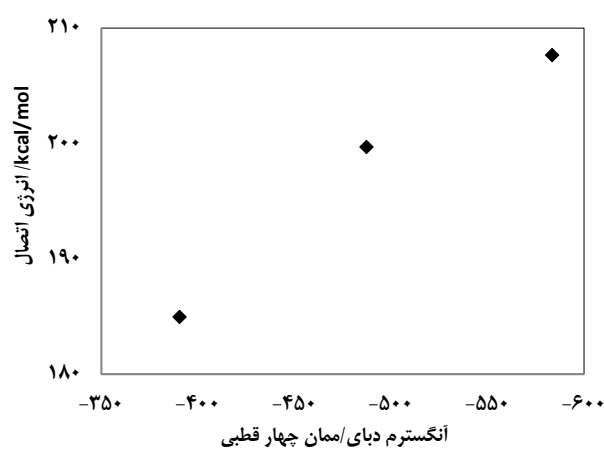
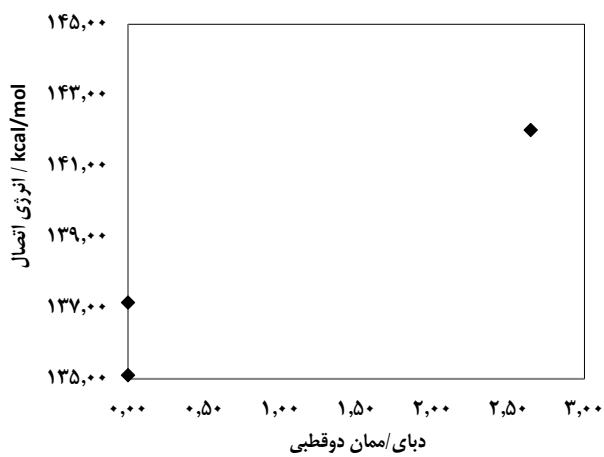
مقادیر چگالی بار الکترون ( $\rho$ )، در نقاط بحرانی پیوند<sup>۱</sup> و نقاط بحرانی حلقه<sup>۲</sup> توسط نرم‌افزار AIM2000 در سطح نظری M06-2X/6-31G(d,p) محاسبه شده است. مقادیر  $\rho$  محاسبه شده در نقطه بحرانی حلقه مربوط به حلقه‌های مرکزی در ساختارهای مورد مطالعه در این تحقیق در جدول ۵ ذکر شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، مقدار چگالی‌های بار الکترون در مرکز حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های کربنی که قطر خارجی بیشتری دارند کمتر است. همانطور که گفته شد، مقادیر انرژی اتصال کمپلکس‌های تشکیل شده از این نانولوله‌ها با یون منیزیم نیز بیشتر است. بنابراین، به نظر هرچه تمرکز چگالی بار الکترون در مرکز حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های کربنی کمتر باشد به تشکیل

کربنی (۶و۶) از بقیه نانولوله‌ها کمتر است. از آنجائیکه این نانولوله منجر به کمپلکس با انرژی اتصال خوب با یون منیزیم می‌شود، به نظر می‌رسد این توزیع بار در تشکیل کمپلکس پایدار ذکر شده مشارکت داشته باشد. با این وجود، روند تغییر مجموع بار اتم‌های سازنده‌ی حلقه‌های مرکزی نانولوله‌ها و انرژی‌های اتصال آنها یکسان نیست. بنابراین، عوامل دیگری در پایداری کمپلکس‌ها مشارکت دارند. مقدار بار یون منیزیم در کمپلکس‌ها از مقدار +۲ در یون آزاد کمتر شده است. بار یون منیزیم در کمپلکس‌های تشکیل شده از نانولوله‌های کربنی (۴و۴)، (۵و۵) و (۶و۶) به ترتیب برابر با ۰/۸۹۱، ۰/۰۶۱- و ۰/۰۵۹- است. بنابراین، هر چه قطر نانولوله‌ها بیشتر باشد این تغییر بار بطور نسبی بیشتر است که منجر به انرژی‌های اتصال بهتر نیز می‌شود. در واقع، یک برهمکنش از نوع انتقال بار وجود دارد و در کمپلکس‌های تشکیل شده از نانولوله‌های با قطر خارجی بزرگتر بطور نسبی بار منفی بیشتری از نانولوله به یون منیزیم منتقل می‌شود. مقادیر آروماتیسیته‌ی حلقه‌های مرکزی نانولوله‌ها و کمپلکس‌ها در جدول ۴ ارائه شده است.

بر طبق نتایج این جدول، آروماتیسیته حلقه‌های مرکزی در نانولوله‌های کربنی (۴و۴) از بقیه نانولوله‌ها بیشتر است و با افزایش قطر خارجی نانولوله‌ها آروماتیسیته حلقه مرکزی آنها در مقایسه با نانولوله‌های کربنی (۴و۴) کاهش می‌یابد. با این وجود، آروماتیسیته حلقه‌های مرکزی در نانولوله‌های کربنی (۶و۶) از نوع (۵و۵) بیشتر است. بطور کلی به نظر می‌رسد که کاهش عدم استقرار الکترون در حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های کربنی (۵و۵) و (۶و۶) در مقایسه با نانولوله‌های کربنی (۴و۴) منجر به افزایش انرژی‌های اتصال کمپلکس‌های آنها با یون منیزیم شده است.

(۱) Bond critical points (BCPs)

(۲) Ring critical points (RCPs)



شکل ۳- تأثیر ممان دوقطبی نانولوله‌های نیتريدبور (سمت بالا) و ممان چهارقطبی نانولوله‌های کربنی (سمت پایین) بر انرژی‌های اتصال

مجموع طول پیوندها در حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های نیتريدبور نیز محاسبه شده است (جدول S1). نتایج نشان می‌دهد که در نانولوله‌های نیتريدبور با قطر خارجی بزرگتر مجموع طول پیوندهای حلقه‌های مرکزی کمتر است که این نتیجه عکس نانولوله‌های کربنی متناظر است. همچنین، مجموع طول پیوندهای حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های نیتريدبور در کمپلکس‌های مربوطه نیز محاسبه شده است (جدول S2). مقایسه مجموع طول پیوندهای حلقه‌های مرکزی در نانولوله‌های نیتريدبور و کمپلکس‌های متناظر نشان می‌دهد که تشکیل کمپلکس منجر به افزایش مجموع طول پیوندهای حلقه‌های ذکر شده در نانولوله‌ی نیتريدبور (۴و۴) می‌شود، اما در مورد نانولوله‌ی نیتريدبور (۵و۵) و (۶و۶) با تشکیل کمپلکس مجموع طول پیوندهای حلقه‌های الف و ب افزایش می‌یابد و در مورد حلقه‌های ج و د کاهش در مجموع طول پیوندها مشاهده می‌شود. در کل، میزان افزایش در مجموع طول پیوندهای ذکر شده با تشکیل کمپلکس در مورد نانولوله‌ی

کمپلکس‌های پایدارتر با یون منیزیم کمک می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که تشکیل کمپلکس به ترتیب منجر به کاهش/افزایش چگالی بار الکترون در مرکز حلقه نانولوله‌های کربنی (۴و۴)/(۶و۶) می‌شود و در مورد نانولوله کربنی (۵و۵) تغییر محسوسی در مقدار چگالی بار الکترون در اثر تشکیل کمپلکس با یون منیزیم دیده نمی‌شود.

### بررسی برهمکنش نانولوله‌های نیتريدبور با یون منیزیم

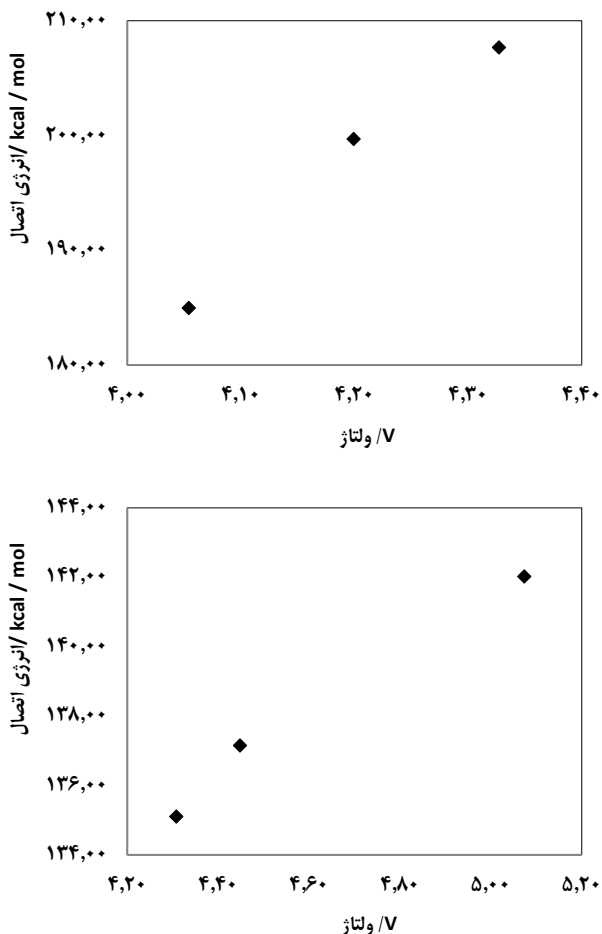
برای مقایسه عملکرد نانولوله‌های کربنی با انواع دیگر نانولوله‌ها در طراحی و استفاده به عنوان ماده‌ی سازنده‌ی الکتروند آند باتری‌های یون منیزیم، نانولوله‌های نیتريدبور متناظر با قطرهای مشابه نیز بررسی شد. در واقع، ابتدا ساختار این نانولوله‌ها با روش و مجموعه پایه‌ی مشابه با نانولوله‌های کربنی بهینه شد و سپس برهمکنش آنها با یون منیزیم مطالعه شد. نتایج نشان می‌دهد که انرژی اتصال این نانولوله‌ها با یون منیزیم در مقایسه با نوع کربنی کمتر است. ترتیب انرژی اتصال این نانولوله‌ها با یون منیزیم بصورت زیر است:

$$142/02: \text{نانولوله (4و4)} < 137/15: \text{نانولوله (6و6)} < 135/10: \text{نانولوله (5و5)}$$

در این مورد، نانولوله با قطر خارجی کمتر بهترین انرژی اتصال را دارد. ترتیب فاصله‌ی انرژی این نانولوله‌ها بر حسب الکترون ولت بصورت زیر است:

$$8/511: \text{نانولوله (5و5)} < 8/484: \text{نانولوله (6و6)} < 7/204: \text{نانولوله (4و4)}$$

همانطور که ملاحظه می‌شود، فاصله‌ی انرژی نانولوله نیتريدبور (۴و۴) از بقیه کمتر است و همین مسئله بر بیشتر شدن انرژی اتصال آن با یون منیزیم تأثیر گذاشته است. بر خلاف نانولوله‌های کربنی، در این نانولوله‌ها کمتر بودن قطر خارجی بطور نسبی منجر به بیشتر شدن انرژی اتصال کمپلکس‌ها می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که فاصله‌ی انرژی نانولوله‌های نیتريدبور از نوع کربنی متناظر بیشتر است و همین مسئله بر کمتر بودن انرژی برهمکنش کمپلکس‌های مربوطه با یون منیزیم در مقایسه با کمپلکس‌های نوع کربنی مؤثر است. همچنین، اثر عوامل الکترونی نانولوله‌های کربنی و نیتريدبور بر انرژی اتصال کمپلکس‌ها مطالعه شد. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد که در مورد نانولوله‌های کربنی با منفی‌تر شدن ممان چهارقطبی الکتریکی مقدار انرژی اتصال بیشتر می‌شود، ولی در مورد نانولوله‌های نیتريدبور ممان دوقطبی نانولوله‌ها بر پایداری کمپلکس‌های مربوطه اثر می‌گذارد. در واقع، با بیشتر شدن ممان دوقطبی این نانولوله‌ها مقادیر انرژی اتصال افزایش می‌یابد، اما در مورد نانولوله‌های کربنی که از اتم‌های یکسان کربن تشکیل شده‌اند ممان چهارقطبی الکتریکی مربوط به توزیع متقارن ابر الکترونی بر پایداری کمپلکس‌ها اثر می‌گذارد.



شکل ۴- رابطه‌ی بین انرژی اتصال کمپلکس‌های تشکیل شده از نانولوله‌های نیتريدیور (سمت پایین) و نانولوله‌های کربنی (سمت بالا) با یون منیزیم بر ولتاژ باتری‌های شبیه سازی شده

و نیتريدیور دسته‌ی صندلی مطالعه شده در این تحقیق می‌توانند ساختارهای پایداری با یون منیزیم تشکیل دهند و این پایداری بر بیشتر شدن ولتاژ باتری‌های یون منیزیم مربوطه تأثیر مثبت می‌گذارد. در واقع، اگرچه منیزیم از نظر شیمیایی پایدار است، اما نتایج انرژی‌های اتصال و ولتاژ نشان می‌دهد که این نانولوله‌ها پتانسیل استفاده شدن به عنوان ماده‌ی آند در باتری‌های یون منیزیم را دارند. ولتاژ محاسبه شده برای باتری‌های تهیه شده از این ترکیبات در محدوده ۴/۰۵-۵/۰۷ ولت است که قابل مقایسه با نتایج گزارش شده برای باتری‌های یون منیزیم شبیه‌سازی شده با نانوساختارهای کربنی با شکل‌های گوناگون از جمله مخروط، صفحه، لوله و قفس است [۲۰]. همچنین، با استفاده از محاسبات مکانیک کوانتومی قابلیت برخی نانوقفس‌های نیتريدیور و نیتريدفسفر برای تهیه‌ی باتری‌های یونی لیتیم، سدیم و پتاسیم بررسی شده است [۲۵]. نتایج نشان می‌دهد

نیتريدیور (۴و۴) بیشتر است و به نظر می‌رسد این مسئله بر بیشتر شدن انرژی اتصال کمپلکس مربوط به آن با یون منیزیم اثر بگذارد. بنابراین، عامل مشارکت‌کننده در پایداری کمپلکس‌های نانولوله‌های کربنی با یون منیزیم کاهش یافتن مجموع طول پیوندهای حلقه‌های مرکزی نانولوله‌ها است و در مورد نانولوله‌های نیتريدیور بطور نسبی عکس این حالت دیده می‌شود.

مقادیر آروماتیسیته حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های نیتريدیور و کمپلکس‌های آنها با یون منیزیم نیز محاسبه شده و در جدول‌های S3 و S4 ارائه شده است. مقادیر آروماتیسیته حلقه‌های الف-د در هر نانولوله‌ی کربنی نزدیک به یکدیگر است. با این وجود، در مورد نانولوله‌های نیتريدیور چنین وضعیتی دیده نمی‌شود. در واقع، دیواره‌های نانولوله‌های کربنی در مقایسه با نوع نیتريدیور از نظر توزیع ابر الکترونی متقارن‌تر است و این یک ویژگی مناسب برای آنها محسوب می‌شود. آروماتیسیته حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های نیتريدیور نیز در اثر تشکیل کمپلکس با یون منیزیم تغییر می‌کند، اما بین میزان تغییر آروماتیسیته با انرژی‌های اتصال کمپلکس‌ها ارتباطی وجود ندارد.

نتایج نشان می‌دهد که بار منیزیم در کمپلکس‌های تشکیل شده از یون منیزیم و نانولوله‌های نیتريدیور هم تغییر می‌کند. مقدار بار یون منیزیم در کمپلکس‌های مربوط به نانولوله‌های نیتريدیور (۴و۴)، (۵و۵) و (۶و۶) به ترتیب برابر ۰/۲۱۸، ۰/۶۴۸ و ۰/۳۵۵ است. بنابراین، جهت انتقال بار منفی در این مورد نیز از نانولوله به طرف یون منیزیم است. بیشترین تغییر بار یون منیزیم از مقدار ۲+ مربوط به نانولوله (۴و۴) است و در نانولوله‌های با قطر بیشتر میزان تغییر بار کمتر است. این مسئله در مورد نانولوله‌های کربنی حالت عکس دارد. از آنجائیکه نتایج نشان می‌دهد که اثر قطر بر میزان انرژی‌های اتصال کمپلکس‌های این دو نوع نانولوله با یون منیزیم معکوس یکدیگر است، به نظر می‌رسد این تغییر بار یون منیزیم یکی از عوامل مشارکت‌کننده در میزان انرژی اتصال کمپلکس‌های تشکیل شده از یون منیزیم با نانولوله‌ها باشد.

#### محاسبه ولتاژ باتری‌های یون منیزیم شبیه‌سازی شده

با استفاده از معادله‌های ۱ و ۵ ولتاژ باتری‌های یون منیزیم شبیه‌سازی شده در این تحقیق محاسبه و چگونگی اثربخشی پایداری ساختارها بر ولتاژ باتری ارزیابی شد. نتایج ارائه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش یافتن انرژی اتصال کمپلکس‌ها ولتاژ باتری‌های مربوطه نیز بیشتر می‌شود. بنابراین، نانولوله‌های کربنی

آنها است. نتایج ارائه شده در شکل S1 داده‌های تکمیلی نشان می‌دهد که با افزایش یافتن مقدار انرژی بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده و پائین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده نانولوله‌های کربنی انرژی اتصال کمپلکس‌های مربوطه با یون منیزیم بیشتر می‌شود. از طرفی، در مورد نانولوله‌های نیتريدبور با کمتر شدن پائین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده انرژی‌های اتصال کمپلکس‌های مربوطه بیشتر می‌شود (شکل S2) زیرا در این مورد توزیع فضایی پائین‌ترین اربیتال‌های مولکولی اشغال نشده بر انرژی اتصال کمپلکس‌ها با یون منیزیم مؤثر است.

پتانسیل برخی نانولوله‌های کربنی زیگزاگ (۴۰)، (۵۰)، (۶۰)، (۷۰) و (۸۰) به عنوان آند در باتری‌های منیزیمی نیز گزارش شده [۳۰] و نتایج نشان می‌دهد که با بیشتر شدن قطر خارجی نانولوله‌ها مقدار انتقال بار از نانولوله به یون منیزیم بیشتر می‌شود و جذب سطحی یون منیزیم به انحنا این ساختارها بستگی دارد. بنابراین، با توجه به نتایج مطالعه حاضر و گزارش اخیر امید می‌رود که بتوان در آینده از نانولوله‌های کربنی (دسته صندلی و زیگزاگ) به عنوان ماده‌ی سازنده‌ی الکترود آند در باتری‌های یون منیزیم استفاده کرد. به‌علاوه، انرژی‌های اتصال مربوط به برهمکنش یون لیتیم با برخی نانولوله‌های کربنی زیگزاگ (۸۰)، (۹۰)، (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۱۲۰) در محدوده ۳۵-۵۰ کیلوکالری بر مول گزارش شده [۳۱] که کمتر از انرژی‌های اتصال برهمکنش یون منیزیم با نانولوله‌های بررسی شده در تحقیق حاضر است. این نتایج نشان می‌دهد که یون منیزیم می‌تواند جایگزین مناسبی برای یون لیتیم در باتری‌های یونی باشد.

### نتیجه‌گیری

فاصله‌ی انرژی نانولوله‌های کربنی با افزایش یافتن قطر خارجی نانولوله‌ها بطور نسبی کاهش می‌یابد. نانولوله‌های کربنی با قطر خارجی بزرگتر کمپلکس‌های با انرژی‌های اتصال مطلوب‌تری با یون منیزیم تشکیل می‌دهند. تغییر بار یون منیزیم در اثر تشکیل کمپلکس در نانولوله‌های با قطر خارجی بزرگتر بطور نسبی بیشتر است. آروماتیسیتته حلقه‌های مرکزی نانولوله‌ها و تغییر آن در اثر تشکیل کمپلکس با یون منیزیم بر مقدار انرژی‌های اتصال کمپلکس‌ها تأثیر می‌گذارد. مقدار چگالی بار الکترون در مرکز حلقه‌های مرکزی نانولوله‌های کربنی بر روند پایداری کمپلکس‌های آنها با یون منیزیم مؤثر است.

که ولتاژ محاسبه شده برای این باتری‌ها از ولتاژ باتری‌های یون منیزیم ذکر شده در فوق و تحقیق حاضر کمتر است.

### بررسی توزیع فضایی اربیتال‌های مولکولی

چگونگی توزیع اربیتال‌های مولکولی در ساختارها به درک بهتر عوامل مؤثر بر پایداری سیستم‌های مولکولی کمک می‌کند. به همین دلیل، تصاویر بالاترین اربیتال مولکولی اشغال شده<sup>۱</sup> و پائین‌ترین اربیتال مولکولی اشغال نشده<sup>۲</sup> مربوط به کمپلکس‌های تشکیل شده از یون منیزیم با نانولوله‌های کربنی و نیتريدبور به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ آورده شده است.

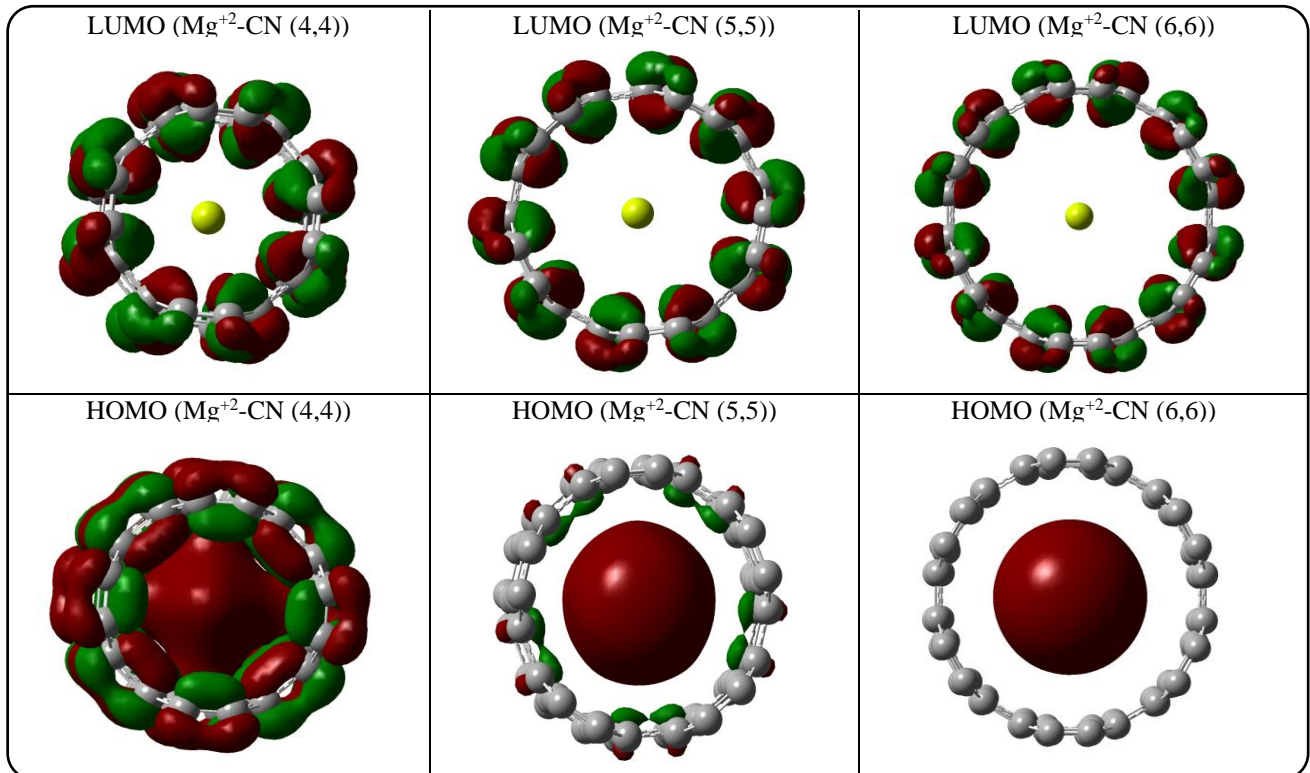
همانطور که ملاحظه می‌شود، توزیع فضایی پائین‌ترین اربیتال‌های مولکولی اشغال نشده در کمپلکس‌های تشکیل شده از یون منیزیم با نانولوله‌های کربنی بر روی دیواره‌ی نانولوله‌ها متمرکز است. از طرفی، با افزایش قطر خارجی ساختارها، توزیع فضایی در مورد بالاترین اربیتال‌های مولکولی اشغال شده از دیواره‌ها به سمت یون منیزیم منتقل می‌شود. همانطور که گفته شد، با افزایش قطر خارجی نانولوله‌های کربنی میزان انتقال بار منفی از نانولوله‌ها به یون منیزیم بیشتر می‌شود و ناحیه قرمز رنگ غنی از الکترون در اطراف یون منیزیم در شکل فوق نشان‌دهنده‌ی اهمیت این مسئله در بیشتر شدن انرژی اتصال کمپلکس‌ها با تغییر قطر خارجی ساختارها است.

نتایج مربوط به اربیتال‌های مولکولی در کمپلکس‌های تشکیل شده از یون منیزیم با نانولوله‌های نیتريدبور نشان می‌دهد که بالاترین اربیتال‌های مولکولی اشغال شده بر روی دیواره‌ی نانولوله‌ها توزیع شده است. در مقابل، با کاهش قطر خارجی ساختارها، پائین‌ترین اربیتال‌های مولکولی اشغال نشده بطور متقارن‌تری در اطراف یون منیزیم و حلقه‌های نزدیک به آن توزیع می‌شوند. همانطور که گفته شد، با کاهش قطر خارجی نانولوله‌های نیتريدبور میزان انتقال بار منفی از این نانولوله‌ها به یون منیزیم نیز بیشتر می‌شود. در این مورد، بر خلاف کمپلکس‌های تشکیل شده از یون منیزیم و نانولوله‌های کربنی توزیع فضایی پائین‌ترین اربیتال‌های مولکولی اشغال نشده در بیشتر شدن انرژی اتصال کمپلکس‌ها با تغییر قطر خارجی ساختارها مؤثر است. به عنوان یک نتیجه، انتقال بار منفی از نانولوله‌های کربنی و نیتريدبور به یون منیزیم نقش مهمی در توزیع فضایی اربیتال‌های مولکولی ساختارها و انرژی‌های اتصال کمپلکس‌های مربوطه دارد. همچنین، یکی از عوامل مؤثر بر ترتیب انرژی اتصال، ویژگی‌های الکترونی نانولوله‌ها از جمله انرژی اربیتال‌های مولکولی

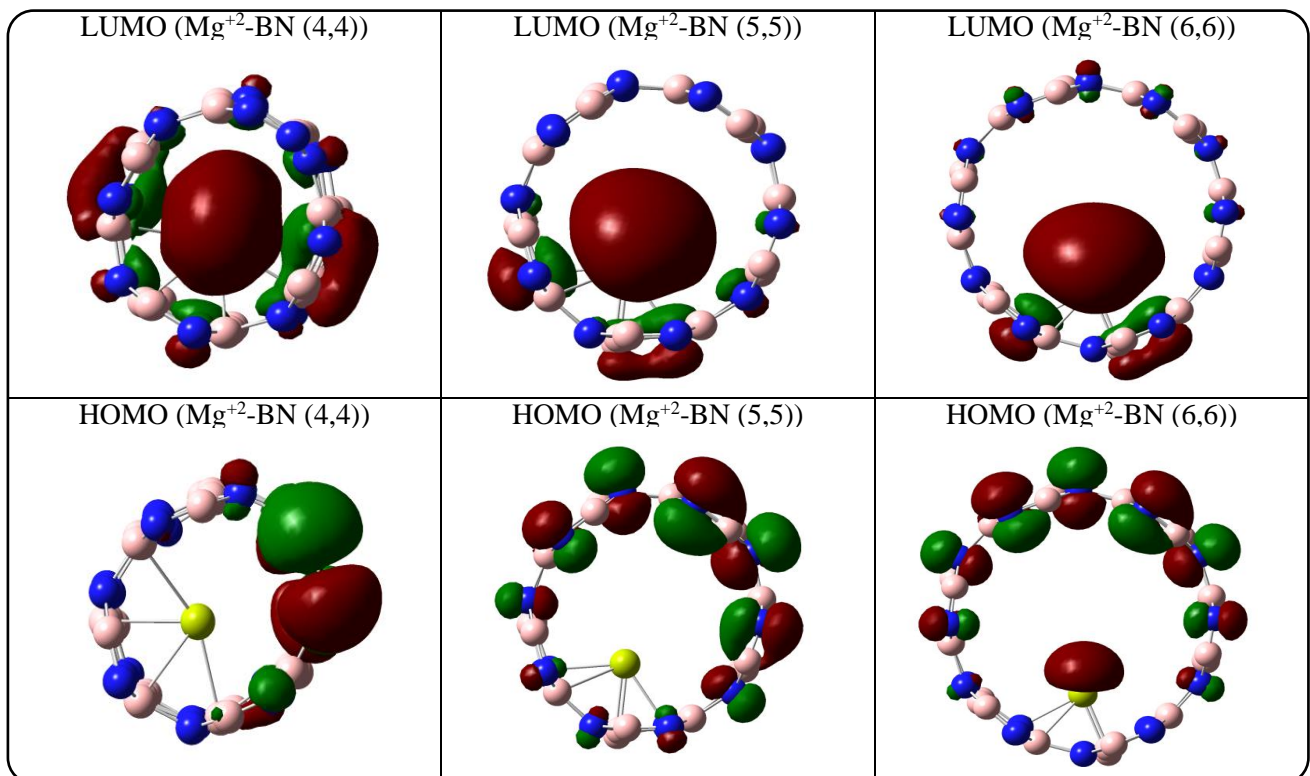
(۱) Highest occupied molecular orbital (HOMO)

(۲) Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)





شکل ۵- اربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌های تشکیل شده از یون منیزیم و نانولوله‌های کربنی



شکل ۶- اربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌های تشکیل شده از یون منیزیم و نانولوله‌های نیتريدبور

### قردانی

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه زابل صمیمانه تشکر می‌کنند. این تحقیق دارای شماره پژوهانه GR-UOZ-9923 است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۴/۰۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۹

فاصله‌ی انرژی در نانولوله‌های نیتريدبور در مقایسه با نوع کربنی متناظر بیشتر است. انتقال بار از نانولوله‌های کربنی و نیتريدبور به یون منیزیم بر چگونگی توزیع فضایی اربیتال‌های مولکولی و پایداری کمپلکس‌های مربوطه اثر می‌گذارد. نانولوله‌های کربنی دسته‌سندلی با قطر خارجی بزرگتر و نانولوله‌های نیتريدبور متناظر با قطر خارجی کمتر گزینه‌های مناسبی برای تهیه‌ی ماده‌ی آندی در باتری‌های یون منیزیم هستند و با بیشتر شدن انرژی اتصال کمپلکس‌های آنها با یون منیزیم، ولتاژ باتری مربوطه نیز بیشتر می‌شود. همچنین، انرژی اتصال برهمکنش یون منیزیم با این نانولوله‌های کربنی بیشتر از یون لیتیم است که نشان دهنده‌ی مناسب بودن یون منیزیم برای استفاده در باتری‌های یونی است.

### مراجع

- [1] Fong R., Stacken U. V., Dhan J., [Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells](#), *Journal of electrochemical society (JES)*, **137(7)**: 2009-2013 (1990).
- [2] Wakihara M., [Recent developments in Lithium Ion Batteries](#), *Materials Science and Engineering: R: Reports. (MSER)* **33(4)**: 109–134 (2001).
- [3] Vessally E., Gharibzadeh F., Edjlali L., Eshaghi M., Mohammadi R., [A DFT Study on Sumanene, Corannulene and Nanosheet as the Anodes in Li-Ion Batteries](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **39(6)**: 51-62 (2020).
- [4] Xu W., Wang J., Ding F., Chen X., Nasybulin E., Zhang Y., Zhang J. G., [Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries](#), *Energy & Environmental Science (EES)*, **7**: 513–537 (2014).
- [5] Kim S. W., Seo D. H., Ma X., Ceder G. K., Kang K., [Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries](#), *Advanced Energy Materials (AEM)*, **2**: 710–721 (2012).
- [6] Cao X., Wang L., Chen J., Zheng J., [A Low-Cost Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> Hybrid Aqueous Battery](#), *Journal of Materials Chemistry A (JMCA)*, **6**: 15762-15770 (2018).
- [7] کریمی، پویا؛ سنجولی، محمود، مطالعه‌ی قابلیت نانوساختارهای بر پایه‌ی گرافن به عنوان باتری‌های یون سدیم، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۴)**: ۲۳ تا ۳۰ (۱۳۹۸).
- [8] Karimi P., [Effects of Structure and Partially Localization of the  \$\pi\$  Electron Clouds of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Cation- \$\pi\$  Interactions](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35**: 35–43 (2016).
- [9] Mohammad Alipour F., Babazadeh M., Vessally E., Hosseinian A., Delir Kheirollahi Nezhad P., [A Computational Study on the Some Small Graphene-Like Nanostructures as the Anodes in Na-Ion Batteries](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **40(3)**: 691-703 (2021).

- [10] Nejati K., Hosseinian A., Edjlali L., Vessally E., [The Effect of Structural Curvature on the Cell Voltage of BN Nanotube Based Na-ion Batteries](#), *Journal of Molecular Liquids (JML)*, **229**: 167–171 (2017).
- [11] Hosseinian A., Soleimani-amiri S., Arshadi S., Vessally E., Edjlali L., [Boosting the Adsorption Performance of BN Nanosheet as an Anode of Na-ion Batteries: DFT studies](#), *Physics Letters A (PLA)*, **381(24)**: 2010–2015 (2017).
- [12] Novak P., Imhof R., Haas O., [Magnesium Insertion Electrodes For Rechargeable Nonaqueous Batteries — A Competitive Alternative to Lithium?](#), *Electrochimica Acta (EA)*, **45**: 351–367 (1999).
- [13] Aurbach D., Gofer Y., Lu Z., Schechter A., Chusid O., Gizbar H., Cohen Y., Ashkenazi V., Moshkovich M., Turgeman R., [A Short Review on the Comparison Between Li Battery Systems and Rechargeable Magnesium Battery Technology](#), *Journal of Power Sources (JPS)*, **97**: 28–32 (2001).
- [13] Karger Z., Bardaji M. E. G., Fuhr O., Fichtner M., [A New Class of Non-Corrosive, Highly Efficient Electrolytes For Rechargeable Magnesium Batteries](#), *Journal of Materials Chemistry A (JMCA)*, **5(22)**: 10815–10820 (2017).
- [14] Huie M. M., Bock D. C., Takeuchi E. S., Marschilok A. C., Takeuchi K. J., [Cathode Materials For Magnesium and Magnesium-ion Based Batteries](#), *Coordination Chemistry Reviews (CCR)*, **287**: 15–27 (2015).
- [15] Zhang R., Yu X., Nam K.W., Ling C., Arthur T. S., Song W., Knapp A. M., Ehrlich S. N., Yang X. Q., Matsui M.,  [\$\alpha\$ -MnO<sub>2</sub> as a Cathode Material For Rechargeable Mg Batteries](#), *Electrochemistry Communications (EC)*, **23**: 110–113 (2012).
- [16] Tao Z. L., Xu L., Gou X., Chen J., Yuan H., [TiS<sub>2</sub> Nanotubes as the Cathode Materials of Mg-ion Batteries](#), *Chemical Communications (CC)*, **40**: 2080–2081 (2004).
- [17] Han X., Liu C., Sun J., Sendek A. D., Yang W., [Density Functional Theory Calculations For Evaluation of Phosphorene as a Potential Anode Material for Magnesium Batteries](#), *RSC Advances (RSCA)*, **8**: 7196–7204 (2018).
- [18] Wang Z., Su Q., Shi J., Deng H., Yin G. Q., Guan J., Wu M. P., Zhou Y. L., Lou H. L., Fu Y. Q., [Comparison of Tetragonal and Cubic Tin as Anode for Mg Ion Batteries](#), *ACS Applied Materials & Interfaces (ACS Appl. Mater. Interfaces)* **6**: 6786–6789 (2014).
- [19] Pereira A. O., Miranda C. R., [First-Principles Investigation of Transition Metal Dichalcogenide Nanotubes for Li and Mg Ion Battery Applications](#), *Journal of Physical Chemistry C (JPCC)*, **119**: 4302–4311 (2015).
- [20] Vessally E., Alkorta I., Ahmadi S., Mohammadi R., Hosseinian A., [A DFT Study on Nanocones, Nanotubes \(4,0\), Nanosheets and Fullerene C60 as Anodes in Mg-ion Batteries](#), *RSC Advances (RSCA)*, **9**: 853–862 (2019).
- [21] Wua X., Doucd Y., Lianb R., Wanga Y., Wei Y., [Understanding Rechargeable Magnesium Ion Batteries Via First-principles Computations: A Comprehensive Review](#), *Energy Storage Materials (Energy Storage Mater.)*, **48**: 344–355 (2022).

- [22] Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, Revision A.02 (2009).
- [23] Zhao Y., Truhlar D. G., [The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals](#), *Theoretical Chemistry Accounts (TCA)*, **120**: 215–241 (2008).
- [24] Wang J., Li W., Ma L., [Carbon and Germanium Nanocages as Anode Electrodes in Sodium-ion And Potassium-ion Batteries](#), *Journal of Molecular Modeling (JMM)*, **27(2)**: 64 (2021).
- [25] Abedi M., Eslami M., Ghadiri M., Mohammadinia S., [An Insight into the Electro-Chemical Properties of Halogen \(F, Cl and Br\) Doped BP and BN Nanocages as Anodes in Metal-ion Batteries](#), *Scientific Reports (SR)*, **10**: 19948 (2020).
- [26] Bie R. J., Siddiqui M. K., Razavi R., Taherkhani M., Najaf M., [Possibility of C38 and Si19Ge19 Nanocages in Anode of Metal Ion Batteries: Computational Examination](#), *Acta Chimica Slovenica (ACS)*, **65**: 303–311 (2018).
- [27] Jankowski P., Wieczorek W., Johansson P., [SEI-Forming Electrolyte Additives For Lithium-ion Batteries: Development and Benchmarking of Computational Approaches](#), *Journal of Molecular Modeling (JMM)*, **23**: 6–14 (2017).
- [28] Bader R.F.W., "Atoms in molecules: A Quantum Theory", Oxford University Press, Oxford (1990).
- [29] Poater J., Fradera X., Duran M., Sola` M., [The Delocalization Index as an Electronic Aromaticity Criterion: Application to a Series of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons](#), *Chemistry A European Journal, (CEJ)*, **9**: 400–406 (2003).
- [30] Aslanzadeh S. A., [A Computational Study on the Potential Application of Zigzag Carbon Nanotubes in Mg-ion Batteries](#), *Structural Chemistry, (SC)*, **31**: 1073–1078 (2020).
- [31] Zhao, C., L., Yunxiang, L., Honglai, Chen, L., [First-Principles Computational Investigation of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as Anode Materials For Lithium-ion and Potassium-ion Batteries](#), *RSC Advances, (RSCA)*, **9**: 17299–17307 (2019).