



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ELEMENT MODİFİYE EDİLMİŞ CNC, BNNC VE AINC YAPILARININ
HİDROJEN DEPOLAMA VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ahmet KÖSE

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Doktora Programı

KASIM 2023

T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEMENT MODİFİYE EDİLMİŞ CNC, BNNC VE AINC YAPILARININ
HİDROJEN DEPOLAMA VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK
FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ahmet KÖSE
(19255195002)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH

KASIM 2023

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 19255195002 numaralı Doktora Öğrencisi Ahmet KÖSE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ELEMENT MODİFİYE EDİLMİŞ CNC, BNNC VE AINC YAPILARININ HİDROJEN DEPOLAMA VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Adı SOYADI**
Bursa Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

Prof. Dr. Adı SOYADI
..... Üniversitesi

Teslim Tarihi :
Savunma Tarihi : **27 KASIM 2023**



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Ahmet KÖSE

İmzası:





Aileme,

ÖNSÖZ

Öncelikle, bu araştırmaya başlama, sürdürme ve başarıyla tamamlama fırsatını veren, sağlık, yetenek ve uygun bir ortam sunan, en merhametli Allah'a övgü ve şükranlarımı sunmak isterim.

Doktora sürecimde değerli rehberliğiyle beni aydınlatan, her konuda sabır ve büyük bir ilgiyle destek olan, yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren çok saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Mehmet Ferdi FELLAH'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Doktora tez komitesi üyelerim Prof. Dr. Yunus KAYA ve Doç. Dr. Derya ÜNLÜ'ye, değerli görüş ve önerileriyle tezime katkı sağladıkları için teşekkürlerimi sunarım.

Sundukları altyapı ve çalışma imkanlarından dolayı, TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezi'ne ve Bursa Teknik Üniversitesi'ne teşekkür etmek isterim.

Doktora eğitimim boyunca görüş, öneri ve manevi desteği ile tezime katkı sağlayan değerli arkadaşım Arş. Gör. Numan YÜKSEL'e teşekkür ederim. Doktora eğitimim boyunca verdikleri manevi destekler ve arkadaşlıkları için Arş. Gör. Enver BAYDIR ve Yüksek Mühendis Buğra AKMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Benim bugünlere gelmemde büyük emekleri olan değerli babam Abdullah KÖSE ve sevgili annem Ayşe KÖSE'ye teşekkür etmeyi borç bilirim.

Bu stresli süreçte sabrı ve değerli desteği için hayat arkadaşım Esmâ KÖSE'ye ve canparelerim Sümeyye, Abdullah Haris, Hafsa ve Muaz KÖSE'ye sonsuz teşekkür ederim.

Kasım 2023

Ahmet KÖSE

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR	x
SEMBOLLER	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xx
SUMMARY	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1 Hidrojen Depolama	2
1.2 Hidrojen Sensörü Özellikleri.....	3
1.3 Nanomalzemeler.....	7
1.3.1 Nanokoniler.....	8
1.3.1.1 Karbon nanokoniler.....	9
1.3.1.2 Bor Nitrür nanokoniler.....	11
1.3.1.3 Alüminyum nitrür nanokoniler	12
1.4 Nanoyapıların Metal Atomları ile Modifikasyonu.....	14
1.5 Hesaplamalı Kimya	14
1.5.1 Moleküler mekanik yöntemler	17
1.5.2 Moleküler dinamik yöntemler.....	18
1.5.3 Elektronik yöntemler.....	18
1.5.3.1 Ab-initio yöntemler.....	19
1.5.3.2 Yarı deneysel yöntemler	20
1.5.3.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemleri	20
1.5.3.4 DFT yöntemlerinin karşılaştırılması	23
1.6 Çalışmanın Amaçları.....	23
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	25
3. YÜZEY MODELLERİ VE HESAPLAMA YÖNTEMİ	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1 Karbon Nanokoniler.....	37
4.1.1 Lityum atomu ile modifikasyon.....	38
4.1.2 Potasyum atomu ile modifikasyon.....	48
4.1.3 Kalsiyum atomu ile modifikasyon	56
4.1.4 Bakır atomu ile modifikasyon.....	65
4.1.5 Nikel atomu ile modifikasyon.....	73
4.1.6 Platin atomu ile modifikasyon	81
4.1.7 CNC yapılarda adsorpsiyon enerji değerlerinin kıyaslanması.....	93
4.1.8 CNC yapılarda hidrojen depolama çalışmaları	96
4.1.9 Pt modifiye edilmiş CNC yapılarda desorpsiyon sıcaklığının belirlenmesi	100

4.2 Bor Nitrür Nanokoniler	101
4.2.1 Lityum atomu ile modifikasyon	104
4.2.2 Potasyum atomu ile modifikasyon	114
4.2.3 Kalsiyum atomu ile modifikasyon	123
4.2.4 Bakır atomu ile modifikasyon	132
4.2.5 Nikel atomu ile modifikasyon	144
4.2.6 Platin atomu ile modifikasyon	154
4.2.7 BNNC yapılarda adsorpsiyon enerji değerlerinin kıyaslanması	164
4.2.8 BNNC yapılarda hidrojen depolama çalışmaları	167
4.2.9 Cu modifiye edilmiş BNNC yapılarda desorpsiyon sıcaklığının belirlenmesi	171
4.3 Alüminyum Nitrür Nanokoniler	172
4.3.1 Lityum atomu ile modifikasyon	174
4.3.2 Potasyum atomu ile modifikasyon	184
4.3.3 Kalsiyum atomu ile modifikasyon	193
4.3.4 Bakır atomu ile modifikasyon	202
4.3.5 Nikel atomu ile modifikasyon	211
4.3.6 Platin atomu ile modifikasyon	222
4.3.7 AINC yapılarda adsorpsiyon enerji değerlerinin kıyaslanması	231
4.3.8 AINC yapılarda hidrojen depolama çalışmaları	234
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
5.1 Sonuçlar	237
5.2 Öneriler	241
KAYNAKLAR	243
EKLER	253
ÖZGEÇMİŞ	254

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DOE	: Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
DOS	: Yoğunluk Durumu (Density of Dtates)
EG	: Denge Geometrisi (Equilibrium Geometry)
ESP	:Elektrostatik Potansiyel Dağılımı (Electrostatic Potential Distrubition)
GGA	: Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı
GTO	: Gaussian Tipi Orbitaller
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı
RDG	: İndirgenmiş Yoğunluk Gradyantı (Reduced Density Gradient)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SM	: Spin Çarpanı (Spin Multiplicity)
SPE	: Tek Nokta Enerji (Single Point Energy)
STEM	: Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu
STM	: Taramalı Tünelleme Mükroskobu
STO	: Slater Tipi Orbitaller
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TPD	: Sıcaklık Programlı Desorpsiyonb Cihazı
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
ZPE	: Sıfır Nokta Eerjisi (Zero Point Energy)

SEMBOLLER

A	: Elektron ilgisi
E_F	: Fermi enerji seviyesi
E_g	: HOMO-LUMO boşluk değeri
k	: Boltzman sabiti
T_d	: Desorpsiyon sıcaklığı
w_t	: Gravimetrik depolama kapasitesi
ΔE	: Görelî adsorpsiyon enerjisi
ΔG	: Görelî adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi
ΔH	: Görelî adsorpsiyon entalpisi
η	: Kimyasal sertlik
λ	: Elektronegatiflik
μ	: Kimyasal Potansiyel
σ	: Elektriksel İletkenlik
Φ	: İş fonksiyonu sensörü
ω	: Elektrofiliklik
I	: İyonizasyon potansiyeli

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Farklı hidrojen depolama metotlarının avantajlarının ve dezavantajlarının karşılaştırılması.....	2
Çizelge 1.2 : DOE'nin hidrojen depolama sistemleri için teknik hedefleri.	3
Çizelge 1.3 : Hidrojen sensörlerinin çalışma prensipleri ve karakteristikleri.....	5
Çizelge 2.1 : Literatürde yaygın kullanılan malzemelerin hidrojen depolama özellikleri.....	26
Çizelge 3.1 : Metal atomların modifikasyonunu simgeleyen indisler.	31
Çizelge 4.1 : CNC yapıların saf hallerinin hidrojen için sensör ve adsorpsiyon enerji değerleri.....	39
Çizelge 4.2 : Li ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	41
Çizelge 4.3 : Li ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri...	43
Çizelge 4.4 : Li ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri	45
Çizelge 4.5 : K ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	49
Çizelge 4.6 : K ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri...	51
Çizelge 4.7 : K ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.....	53
Çizelge 4.8 : Ca ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	58
Çizelge 4.9 : Ca ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri. .	60
Çizelge 4.10 : Ca ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.	62
Çizelge 4.11 : Cu ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	66
Çizelge 4.12 : Cu ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	68
Çizelge 4.13 : Cu ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.....	70
Çizelge 4.14 : Ni ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	75
Çizelge 4.15 : Ni ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	77
Çizelge 4.16 : Ni ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.....	79
Çizelge 4.17 : Pt ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	83
Çizelge 4.18 : Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	88
Çizelge 4.19 : Pt ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.	90
Çizelge 4.20 : Ni _y CNC ₁₈₀ yapısı üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon entalpi değerleri.....	97
Çizelge 4.21 : BNNC yapıların saf hallerinin hidrojen için sensör ve adsorpsiyon enerji değerleri.....	103

Çizelge 4.22 : Li ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	106
Çizelge 4.23 : Li ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	109
Çizelge 4.24 : Li ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri.	111
Çizelge 4.25 : K ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	115
Çizelge 4.26 : K ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	118
Çizelge 4.27 : K ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri.	120
Çizelge 4.28 : Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	124
Çizelge 4.29 : Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	127
Çizelge 4.30 : Ca ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri.	129
Çizelge 4.31 : Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	133
Çizelge 4.32 : Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	138
Çizelge 4.33 : Cu ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri.	140
Çizelge 4.34 : Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	146
Çizelge 4.35 : Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	149
Çizelge 4.36 : Ni ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri.....	151
Çizelge 4.37 : Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	156
Çizelge 4.38 : Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	159
Çizelge 4.39 : Pt ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri	161
Çizelge 4.40 : AINC yapıların saf hallerinin hidrojen için sensör ve adsorpsiyon enerji değerleri.....	175
Çizelge 4.41 : Li ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	177
Çizelge 4.42 : Li ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	179
Çizelge 4.43 : Li ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri.....	181
Çizelge 4.44 : K ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	186
Çizelge 4.45 : K ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	188
Çizelge 4.46 : K ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri.	190
Çizelge 4.47 : Ca ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	195
Çizelge 4.48 : Ca ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	198
Çizelge 4.49 : Ca ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri.....	200
Çizelge 4.50 : Cu ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	204

Çizelge 4.51 : Cu ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	207
Çizelge 4.52 : Cu ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri.....	209
Çizelge 4.53 : Ni ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	213
Çizelge 4.54 : Ni ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	216
Çizelge 4.55 : Ni ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri.	218
Çizelge 4.56 : Pt ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.....	223
Çizelge 4.57 : Pt ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.	226
Çizelge 4.58 : Pt ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri	228
Çizelge 5.1 : CNC, BNNC ve AINC yapıların gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi değerleri.....	240
Çizelge 5.2 : Sensör özelliğine sahip nanokoni yapıların E_g ve Φ değerlerindeki değişimler.....	241

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : DOE hedefleri baz alınarak hidrojen depolama yöntemlerinin kıyaslanması	3
Şekil 1.2 : Bir sensörün çalışma prensibi	4
Şekil 1.3 : İş Fonksiyonu gaz sensör tipi	6
Şekil 1.4 : Grafenden kama şekliden parçaların çıkarılmasıyla karbon nanokonilerin oluşturulması	8
Şekil 1.5 : Farklı eğilim açılarında CNC yapılarının gösterimi.....	9
Şekil 1.6 : İlk sentezlenen CNC'nin STM resmi.....	9
Şekil 1.7 : Farklı eğim açılarında sentezlenen CNC yapıların TEM görüntüleri	10
Şekil 1.8 : BNNC yapılarının yüksek çözünürlüklü TEM görselleri a) 240° ve 300° eğim açıları, b) 120 ve 240 eğim açıları ve c) 300° eğim açısı SEM görseli.....	12
Şekil 1.9 : Silikon yonga üzerinde elde edilmiş AINC'lerin SEM görüntüleri	13
Şekil 1.10 : Hazırlanan AINC'lerin farklı boyutlarda SEM görüntüleri	13
Şekil 1.11 : Grafen üzerinde tek P atomunun yüklenmesi, a) Karanlık alan STEM görüntüsü, b) a'daki şeklin renklendirilmiş görüntüsü, c)P atomu yüklenmiş grafen yapısı, d) Model yapının yandan görünüşü	15
Şekil 1.12 : a) ve b) Si yüklenmiş AINC ve c) Ru dekore edilmiş CNC yapıları	15
Şekil 1.13 : Hesaplamalı kimya yöntemleri.....	17
Şekil 1.14 : Hesaplama yöntemlerinin SPE hesaplama CPU zaman süreleri; a) Fenol molekülü ve b) C ₂₀ molekülü.	24
Şekil 3.1 : Tez kapsamında çalışılan nanokonik yapılar.....	30
Şekil 3.2 : Nanokonik yapılar üzerinde modifikasyonu yapılan yerler a) Yükleme noktası, b) dekore edilme noktası.....	31
Şekil 4.1 : Optimize edilmiş CNC yapılar ve hidrojen adsorpsiyonundan sonra elde edilen yapılar	38
Şekil 4.2 : Li modifiye edilmiş CNC yapılar.....	40
Şekil 4.3 : Hidrojen adsorplanmış Li modifiye edilmiş CNC yapılar	41
Şekil 4.4 : DOS görüntüleri; a) Li _{hy} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hy} CNC ₁₈₀ yapıları.....	47
Şekil 4.5 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Li _{hy} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hy} CNC ₁₈₀ yapıları.	47
Şekil 4.6 : ESP görüntüleri; a) Li _{hy} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hy} CNC ₁₈₀ yapıları.....	48
Şekil 4.7 : K modifiye edilmiş CNC yapılar.....	49
Şekil 4.8 : Hidrojen adsorplanmış K modifiye edilmiş CNC yapılar	50
Şekil 4.9 : DOS görüntüleri; a) K _y CNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K _y CNC ₃₀₀ yapıları.....	55
Şekil 4.10 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) K _y CNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K _y CNC ₃₀₀ yapıları.	56

Şekil 4.11 : ESP görüntüleri; a) K_y CNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_y CNC ₃₀₀ yapıları.....	56
Şekil 4.12 : Ca modifiye edilmiş CNC yapılar	57
Şekil 4.13 : Hidrojen adsorplanmış Ca modifiye edilmiş CNC yapılar	58
Şekil 4.14 : DOS görüntüleri; a) Ca_{hd} CNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca_{hd} CNC ₃₀₀ yapıları.	64
Şekil 4.15 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Ca_{hd} CNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca_{hd} CNC ₃₀₀ yapıları.	64
Şekil 4.16 : ESP görüntüleri; a) Ca_{hd} CNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca_{hd} CNC ₃₀₀ yapıları.	65
Şekil 4.17 : Cu modifiye edilmiş CNC yapılar	66
Şekil 4.18 : Hidrojen adsorplanmış Cu modifiye edilmiş CNC yapılar.	67
Şekil 4.19 : DOS görüntüleri; a) Cu_{hd} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_{hd} CNC ₁₈₀ yapıları	72
Şekil 4.20 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Cu_{hd} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_{hd} CNC ₁₈₀ yapıları	73
Şekil 4.21 : ESP görüntüleri; a) Cu_{hd} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_{hd} CNC ₁₈₀ yapıları	73
Şekil 4.22 : Ni modifiye edilmiş CNC yapılar	74
Şekil 4.23 : Hidrojen adsorplanmış Ni modifiye edilmiş CNC yapılar.....	75
Şekil 4.24 : DOS görüntüleri; a) Ni_y CNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_y CNC ₃₀₀ yapıları.....	76
Şekil 4.25 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Ni_y CNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_y CNC ₃₀₀ yapıları.	81
Şekil 4.26 : ESP görüntüleri; a) Ni_d CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_d CNC ₁₈₀ yapıları.....	81
Şekil 4.27 : Pt modifiye edilmiş CNC yapılar	82
Şekil 4.28 : Hidrojen adsorplanmış Pt modifiye edilmiş CNC yapılar.....	84
Şekil 4.29 : Pt modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri.....	85
Şekil 4.30 : DOS görüntüleri; a) Pt_{hy} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{hy} CNC ₁₈₀ yapıları.	87
Şekil 4.31 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Pt_{hy} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{hy} CNC ₁₈₀ yapıları.	87
Şekil 4.32 : ESP görüntüleri; a) Pt_{hy} CNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{hy} CNC ₁₈₀ yapıları.....	92
Şekil 4.33 : Hidrojen adsorplanmış Pt_{hy} CNC ₁₈₀ için; a) RDG saçılma grafiği ve b) RDG izoyüzeyleri.....	92
Şekil 4.34 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, CNC ₁₈₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.	93
Şekil 4.35 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, CNC ₂₄₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.	94
Şekil 4.36 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, CNC ₃₀₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.	95
Şekil 4.37 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, CNC yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.	95
Şekil 4.38 : 8 hidrojen molekülü adsorplanmış Ni_y CNC ₁₈₀ yapısının optimize geometrisi.	97
Şekil 4.39 : a) 4Ni-CNC yapısının optimize geometrisi b) otuz iki hidrojen molekülü adsorlandıktan sonra 4Ni-CNC yapısının geometrisi.....	98

Şekil 4.40 : Optimize geometrileri ; a) 4Pt-CNC ₁₈₀ b) 48 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Pt-CNC ₁₈₀ yapısı.....	99
Şekil 4.41 : Optimize geometrileri ; a) 4Pt-CNC ₂₄₀ b) 32 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Pt-CNC ₂₄₀ yapısı.....	100
Şekil 4.42 : Farklı basınçlarda Pt modifiye edilmiş CNC yapısı için Van't-Hoff desorpsiyon sıcaklıkları.....	101
Şekil 4.43 : Optimize edilmiş BNNC yapılar ve hidrojen adsorpsiyonundan sonra elde edilen yapılar.	102
Şekil 4.44 : Li modifiye edilmiş BNNC yapılar.....	105
Şekil 4.45 : Hidrojen adsorplanmış Li modifiye edilmiş BNNC yapılar.	107
Şekil 4.46 : DOS görüntüleri; a) Li _{hd} BNNC ₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hd} BNNC ₂₄₀ yapıları.....	108
Şekil 4.47 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Li _{hd} BNNC ₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hd} BNNC ₂₄₀ yapıları.....	113
Şekil 4.48 : ESP görüntüleri; a) Li _{hd} BNNC ₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hd} BNNC ₂₄₀ yapıları.....	113
Şekil 4.49 : K modifiye edilmiş BNNC yapılar.....	114
Şekil 4.50 : Hidrojen adsorplanmış K modifiye edilmiş BNNC yapılar.	117
Şekil 4.51 : DOS görüntüleri; a) K _{hd} BNNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K _{hd} BNNC ₁₈₀ yapıları.....	117
Şekil 4.52 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) K _{Bhy} BNNC ₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K _{Bhy} BNNC ₂₄₀ yapıları.	122
Şekil 4.53 : ESP görüntüleri; a) K _{Bhy} BNNC ₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K _{Bhy} BNNC ₂₄₀ yapıları.....	122
Şekil 4.54 : Ca modifiye edilmiş BNNC yapılar.	123
Şekil 4.55 : Hidrojen adsorplanmış Ca modifiye edilmiş BNNC yapılar.	125
Şekil 4.56 : DOS görüntüleri; a) Ca _{Ny} BNNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca _{Ny} BNNC ₁₈₀ yapıları.....	126
Şekil 4.57 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Ca _{hd} BNNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca _{hd} BNNC ₃₀₀ yapıları.	131
Şekil 4.58 : ESP görüntüleri; a) Ca _{hd} BNNC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca _{hd} BNNC ₃₀₀ yapıları.....	131
Şekil 4.59 : Cu modifiye edilmiş BNNC yapılar.	132
Şekil 4.60 : Hidrojen adsorplanmış Cu modifiye edilmiş BNNC yapılar.	134
Şekil 4.61 : Cu modifiye edilmiş BNNC yapılarında elde edilen adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırılması.	135
Şekil 4.62 : Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀ yapısı üzerinde hidrojen gazı ve Cu atomu arasındaki etkileşimi gösteren PDOS grafikleri; a) gaz fazında H ₂ molekülü, b) H ₂ adsorpsiyonundan önce, c) H ₂ adsorpsiyonundan sonra.	142
Şekil 4.63 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀ yapıları.....	143
Şekil 4.64 : ESP görüntüleri; a) Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀ yapıları.....	143
Şekil 4.65 : Hidrojen adsorplanmış Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀ yapısı için; a) RDG dağılım grafiği ve b) RDG izoyüzey grafiği.....	144
Şekil 4.66 : Ni modifiye edilmiş BNNC yapılar.	145
Şekil 4.67 : Hidrojen adsorplanmış Ni modifiye edilmiş BNNC yapılar.	147
Şekil 4.68 : DOS grafikleri; a) optimize edilmiş Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀ yapıları.....	153

Şekil 4.69 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀ yapıları.....	153
Şekil 4.70 : ESP görüntüleri; a) Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀ yapıları.....	154
Şekil 4.71 : Pt modifiye edilmiş BNNC yapılar.	155
Şekil 4.72 : Hidrojen adsorplanmış Pt modifiye edilmiş BNNC yapılar.....	157
Şekil 4.73 : DOS grafikleri; a) optimize edilmiş Pt _{Nhy} BNNC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt _{Nhy} BNNC ₁₈₀ yapıları.	163
Şekil 4.74 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Pt _{By} BNNC ₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt _{By} BNNC ₂₄₀ yapıları.	164
Şekil 4.75 : ESP görüntüleri; a) Pt _{By} BNNC ₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt _{By} BNNC ₂₄₀ yapıları.....	164
Şekil 4.76 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, BNNC ₁₈₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.	165
Şekil 4.77 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, BNNC ₂₄₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.	166
Şekil 4.78 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, BNNC ₃₀₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.	166
Şekil 4.79 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, BNNC yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.	167
Şekil 4.80 : Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀ ve 4Cu-BNNC ₁₈₀ yapıları üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyon enerji değerleri.	168
Şekil 4.81 : a) 4Cu-BNNC ₁₈₀ yapısının optimize geometrisi ve b) 42 hidrojen molekülü adsorlandıktan sonra 4Cu-BNNC yapısının optimize geometrisi.	169
Şekil 4.82 : Optimize geometrileri ; a) 4Pt-BNNC ₂₄₀ b) 32 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Pt-BNNC ₂₄₀ yapısı.	170
Şekil 4.83 : Optimize geometrileri ; a) 4Ni-BNNC ₃₀₀ b) 21 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Ni-BNNC ₃₀₀ yapısı.....	171
Şekil 4.84 : Farklı basınçlarda Pt modifiye edilmiş CNC yapısı için Van't-Hoff desorpsiyon sıcaklıkları.....	172
Şekil 4.85 : Optimize edilmiş AINC yapılar ve hidrojen adsorpsiyonundan sonra elde edilen yapılar.	173
Şekil 4.86 : Li modifiye edilmiş AINC yapılar.....	176
Şekil 4.87 : Hidrojen adsorplanmış Li modifiye edilmiş AINC yapılar.....	178
Şekil 4.88 : DOS görüntüleri; a) Li _{hd} AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hd} AINC ₁₈₀ yapıları.	183
Şekil 4.89 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Li _{hd} AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hd} AINC ₁₈₀ yapıları.....	184
Şekil 4.90 : ESP görüntüleri; a) Li _{hd} AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li _{hd} AINC ₁₈₀ yapıları.	184
Şekil 4.91 : K modifiye edilmiş AINC yapılar.	185
Şekil 4.92 : Hidrojen adsorplanmış K modifiye edilmiş AINC yapılar.....	187
Şekil 4.93 : DOS görüntüleri; a) K _{hd} AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K _{hd} AINC ₁₈₀ yapıları.	192
Şekil 4.94 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) K _{hd} AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K _{hd} AINC ₁₈₀ yapıları.....	193
Şekil 4.95 : ESP görüntüleri; a) K _{hd} AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K _{hd} AINC ₁₈₀ yapıları.	193
Şekil 4.96 : Ca modifiye edilmiş AINC yapılar.....	194

Şekil 4.97 : Hidrojen adsorplanmış Ca modifiye edilmiş AINC yapılar.....	196
Şekil 4.98 : DOS görüntüleri; a) Ca_{Alhy} AINC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca_{Alhy} AINC ₃₀₀ yapıları.....	197
Şekil 4.99 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Ca_{Alhy} AINC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca_{Alhy} AINC ₃₀₀ yapıları.....	202
Şekil 4.100 : ESP görüntüleri; a) Ca_{Alhy} AINC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca_{Alhy} AINC ₃₀₀ yapıları.....	202
Şekil 4.101 : Cu modifiye edilmiş AINC yapılar.....	203
Şekil 4.102 : Hidrojen adsorplanmış Cu modifiye edilmiş AINC yapılar.....	205
Şekil 4.103 : DOS görüntüleri; a) Cu_d AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_d AINC ₁₈₀ yapıları.....	211
Şekil 4.104 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Cu_d AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_d AINC ₁₈₀ yapıları.....	211
Şekil 4.105 : ESP görüntüleri; a) Cu_d AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_d AINC ₁₈₀ yapıları.....	212
Şekil 4.106 : Ni modifiye edilmiş AINC yapılar.....	212
Şekil 4.107 : Hidrojen adsorplanmış Ni modifiye edilmiş AINC yapılar.....	214
Şekil 4.108 : DOS görüntüleri; a) Ni_{Nhy} AINC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_{Nhy} AINC ₃₀₀ yapıları.....	220
Şekil 4.109 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Ni_{hd} AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_{hd} AINC ₁₈₀ yapıları.....	220
Şekil 4.110 : ESP görüntüleri; a) Ni_{hd} AINC ₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_{hd} AINC ₁₈₀ yapıları.....	221
Şekil 4.111 : Hidrojen adsorplanmış Ni_{Nhy} AINC ₂₄₀ yapısı için; a) RDG dağılım grafiği ve b) RDG izoyüzey grafiği.....	221
Şekil 4.112 : Pt modifiye edilmiş AINC yapılar.....	222
Şekil 4.113 : Hidrojen adsorplanmış Pt modifiye edilmiş AINC yapılar.....	224
Şekil 4.114 : DOS görüntüleri; a) Pt_{Alhy} AINC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{Alhy} AINC ₃₀₀ yapıları.....	230
Şekil 4.115 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Pt_{Nhy} AINC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{Nhy} AINC ₃₀₀ yapıları.....	230
Şekil 4.116 : ESP görüntüleri; a) Pt_{Nhy} AINC ₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{Nhy} AINC ₃₀₀ yapıları.....	231
Şekil 4.117 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, AINC ₁₈₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.....	231
Şekil 4.118 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, AINC ₂₄₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.....	232
Şekil 4.119 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, BNNC ₃₀₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.....	233
Şekil 4.120 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, AINC yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.....	234
Şekil 4.121 : 4Ni-AINC ₁₈₀ yapısının optimize edilmiş hali.....	235
Şekil 4.122 : Optimize geometrileri ; a) 4Ni-AINC ₂₄₀ b) 28 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Ni-AINC ₂₄₀ yapısı.....	235
Şekil 4.123 : 3Ni-AINC ₃₀₀ yapısının optimize geometrisi.....	236
Şekil 5.1 : a) 180°, b) 240° ve c) 300° eğilim açılı nanokoni yapıların adsorpsiyon entalpi değerleri.....	238

ELEMENT MODİFİYE EDİLMİŞ CNC, BNNC VE AINC YAPILARININ HİDROJEN DEPOLAMA VE SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT) İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Hidrojen, çevre dostu ve yüksek verimli bir enerji kaynağı olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Ayrıca, enerji taşıyıcısı olarak da kullanılabilir. Ancak, hidrojenin yaygın kullanımını sınırlayan ana engel, istenen verimde depolanamamasıdır. Güvenli ve etkili bir şekilde, hidrojenin gaz veya sıvı formunda depolanması zor bir süreçtir. Bu bağlamda, hidrojenin bir malzeme üzerine adsorplanarak depolanması, şu an için en etkili çözüm olarak kabul edilmektedir. Çeşitli malzemeler, hidrojen depolama amacıyla incelenmiş olsa da, hidrojenin ekonomik ve yeterli kapasitede depolanmasını sağlayacak bir çözüm henüz tam anlamıyla bulunamamıştır. Bu nedenle, hidrojen depolama malzemeleri araştırması üzerine devam eden çalışmalar büyük bir öneme sahiptir. Özellikle, nanotüplere benzer yapıdaki nanokoni yapılar, elektronik ve mekanik özellikleri sayesinde gaz adsorpsiyon çalışmalarında ön plana çıkmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında, karbon nanokoni (CNC), bor nitrür nanokoni (BNNC) ve alüminyum nitrür nanokoni (AINC) yapılarının farklı eğilim açılarında (180° , 240° , 300°), hidrojen depolama kapasiteleri ve sensör özellikleri yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemi ile incelenmiştir. Nanokonilerin hidrojen depolama kapasitelerini artırmak ve sensör özelliklerini iyileştirmek için alkali/toprak alkali (Li, K, Ca) ve geçiş (Ni, Cu, Pt) metal atomları ile yükleme ve dekorasyon yapıp modifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında yapılan DFT hesaplamaları için WB97XD metodu kullanılmıştır. Optimizasyon sonucu elde edilen yapıların bağ uzunluklarının literatür ile uyumlu olduğu bulunmuş ve IR frekanslarında hayali frekansa (negatif) rastlanmamıştır.

Saf CNC, BNNC ve AINC yapılarının hidrojen adsorpsiyon özellikleri incelendiğinde, bu yapılar üzerinde hidrojenin adsorpsiyonunun ya hiç gerçekleşmediği ya da hidrojen etkileşiminin çok zayıf olduğu tespit edilmiştir. Alkali/Toprak alkali metal atomları ile yapılan modifikasyonlar, nanokoni yapıların hidrojen adsorpsiyonunu bir miktar artırmış olsa da, elde edilen enerji değerleri etkili adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için gerekli olan enerji aralığı ($-19,3$ ile $-67,5$ kJ/mol) dışındadır. Ancak, geçiş metal atomları ile yapılan modifikasyonlar, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemleri için gerekli olan enerji değerlerini büyük oranda sağlamıştır. Eğilim açısının değişimi ile yapılardaki hidrojen adsorpsiyonu arasında doğrusal bir ilişki bulunmamıştır.

NBO atomik yük değerleri ve HOMO-LUMO görüntüleri incelendiğinde, genellikle hidrojen molekülünden nanokoni yapılara doğru bir yük transferi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, ESP görüntüleri kullanılarak nanokoni yapılarındaki hidrojen etkileşimleri de incelenmiştir. Pt_{thy} CNC₁₈₀ ve Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapıları üzerinde hidrojen etkileşimini gösteren RDG analizleri ve RDG izo yüzey grafikleri, bu iki yapıda hidrojen adsorpsiyonunun Van der Waals etkileşimi ile gerçekleştiğini göstermiştir. 4Pt-CNC₁₈₀, 4Cu-BNNC₁₈₀ ve 3Ni-BNNC₃₀₀ yapıları için gravimetrik

hidrojen depolama kapasiteleri sırasıyla %4,67, %5,38 ve %5,86 olarak hesaplanmıştır. İlk iki yapı, DOE'nin 2020 hedefini (%4,5) aşarken, 3Ni-BNNC₃₀₀ yapısı DOE'nin 2025 hedefini (%5,5) aşmıştır. Pt_{hy} CNC₁₈₀ ve Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapılarının, 1 atm basınç altında ortalama desorpsiyon sıcaklıkları sırasıyla 222 K ve 332 K olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, geçiş metali ile modifiye edilmiş nanokoni yapılarının umut verici bir hidrojen depolama malzemesi olabileceği sonucuna varılmıştır.

Hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonları sonucunda, bazı nanokoni yapıların %E_g ve %Φ değerlerinde önemli düşüşler tespit edilmiştir. Bu değişikliklerin en yükseği, Cu_{By} BNNC₁₈₀ yapısının Φ değerinde (-%22,1) ve Ca_{Nhy} AlNC₃₀₀ yapısının E_g değerinde (-%29,7) gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, alkali/toprak alkali ve geçiş metal atomları ile modifiye edilen nanokoni yapılarının, hidrojen ile etkileşerek elektronik ve Φ sensör özellikleri sergileyebileceklerini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: DFT, Hidrojen, Nanokoni, Adsorpsiyon, Sensör



INVESTIGATION OF HYDROGEN STORAGE AND SENSOR PROPERTIES OF ELEMENT MODIFIED CNC, BNNC AND AINC STRUCTURES BY USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY (DFT)

SUMMARY

Hydrogen possesses significant potential as an environmentally friendly and highly efficient energy source. Additionally, it can be utilized as an energy carrier. However, the primary obstacle limiting the widespread use of hydrogen is its inability to be stored at the desired efficiency. Safely and effectively storing hydrogen in gas or liquid form is a challenging process. In this context, the adsorption of hydrogen onto a material is currently considered the most effective solution. Various materials have been investigated for hydrogen storage purposes, but a solution that enables the economic and sufficient capacity storage of hydrogen has not yet been fully identified. Therefore, ongoing research on hydrogen storage materials holds great importance. In particular, nanocone structures resembling nanotubes have gained prominence in gas adsorption studies due to their electronic and mechanical properties.

Within the scope of this thesis study, carbon nanocones (CNC), boron nitride nanocones (BNNC), and aluminum nitride nanocones (AINC) structures at different inclination angles (180° , 240° , 300°) were investigated for hydrogen storage capacities and sensor properties using the density functional theory (DFT) method. To enhance the hydrogen storage capacities of nanocones and improve sensor characteristics, doping and decoration with alkali/alkaline earth (Li, K, Ca) and transition (Ni, Cu, Pt) metal atoms were performed. The DFT calculations for the thesis study were conducted using the WB97XD method. It was found that the bond lengths of the obtained structures after optimization were consistent with the literature, and no imaginary frequencies (negative) were encountered in the IR frequencies.

When the hydrogen adsorption properties of pure CNC, BNNC, and AINC structures were examined, it was observed that hydrogen adsorption either did not occur at all or the interaction with hydrogen was very weak on these structures. Modifications with alkali/alkaline earth metal atoms slightly increased the hydrogen adsorption of nanocone structures, but the obtained energy values still lie outside the required energy range (-19.3 to -67.5 kJ/mol) for adsorption and desorption processes. However, modifications with transition metal atoms have significantly provided the necessary energy values for adsorption and desorption processes. There was no linear relationship found between the change in inclination angle and hydrogen adsorption on the structures.

When examining NBO atomic charge values and HOMO-LUMO images, a generally observed trend is the transfer of charge from hydrogen molecules to nanocone structures. Furthermore, hydrogen interactions on nanocone structures were investigated using ESP images. RDG analyses and RDG isosurface graphics illustrating hydrogen interactions on $\text{Pt}_{\text{hy}} \text{CNC}_{180}$ and $\text{Cu}_{\text{Ny}} \text{BNNC}_{180}$ structures

demonstrated that hydrogen adsorption in these two structures occurs through Van der Waals interactions. The gravimetric hydrogen storage capacities of 4Pt-CNC₁₈₀, 4Cu-BNNC₁₈₀, and 3Ni-BNNC₃₀₀ structures were calculated as 4.67%, 5.38%, and 5.86%, respectively. The first two structures exceeded the DOE's 2020 target of 4.5%, while the 3Ni-BNNC₃₀₀ structure surpassed the DOE's 2025 target of 5.5%. The average desorption temperatures under 1 atm pressure for Pt_{hy} CNC₁₈₀ and Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ structures were determined to be 222 K and 332 K, respectively.

As a result of the adsorption of hydrogen molecules, significant decreases in %E_g and %Φ values were observed in certain nanocone structures. The highest changes were recorded in the Φ value of the Cu_{By} BNNC₁₈₀ structure (-22.1%) and the E_g value of the Ca_{Nhy} AINC₃₀₀ structure (-29.7%). These results indicate that nanocone structures modified with alkali/alkaline earth and transition metal atoms can exhibit electronic and Φ sensor properties through interaction with hydrogen.

Keywords: DFT, Hydrogen, Nanocone, Adsorpsiyon, Sensör.



1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun sürekli artışı ve ülkelerin ekonomilerinin gelişmesi ile enerji talebi sürekli artmaktadır. Ancak, uzun bir süredir enerji ihtiyacını karşılamak için başvurulan temel kaynak olan fosil yakıtların rezervleri gün geçtikçe azalmaktadır. Fosil yakıtların enerji üretimindeki anahtar rolüne rağmen, bu kaynakların rezervlerinin azalması ve çevresel etkilerinin küresel ısınmaya yol açması, fosil yakıtların enerji talebi için kullanılmasının sürdürülemez olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Enerji üretiminin kısıtlanması ile artan enerji talebi arasındaki çelişki, maliyetlerin artmasına neden olmakta ve sürdürülebilir ekonominin gelişimini engellemektedir (Ren vd., 2017). Bu nedenle, enerji ihtiyacını karşılamak için rüzgar enerjisi, su gücü ve güneş enerjisi gibi temiz enerji kaynaklarına yönelim artmaktadır. Ancak, bu enerji üretim yöntemleri hava koşullarına, coğrafi konuma ve zaman dilimine bağlıdır. Bu kaynaklardan elde edilen enerji, fosil yakıtlardan elde edilen enerji kadar istikrarlı ve ayarlanabilir değildir. Öte yandan, hidrojen, çevreye zarar vermeyen ve fosil yakıtlara olan bağımlılığı azaltan, hem taşınabilir hem de sabit enerji uygulamaları için mükemmel bir enerji taşıyıcısıdır. Hidrojen gazı temizdir ve yanma sonucunda sadece su buharı üretir. Ayrıca, aynı kütleye sahip diğer hidrokarbon yakıtlardan daha fazla kimyasal enerji içerir (142 MJ/kg). Hidrojen, ağırlık başına çok yüksek enerji içeriğine sahipken (benzinden 3 kat fazla), hacim başına çok düşük enerji içeriğine sahiptir (benzinden 4 kat daha az) ve geleneksel benzinle karşılaştırıldığında daha hızlı yanar. Bu durum da hidrojenin iyi bir enerji taşıyıcı olduğunu kanıtlamaktadır. Yani hidrojen enerji taşıyıcı olarak kullanıldığında, enerji kullanılabilir bir şekilde depolanabilmekte ve kolay bir şekilde kullanımı sağlanmaktadır (Niaz vd., 2015; Jena, 2011). Hidrojeninin enerji taşıyıcı olarak kullanılabilmesi; hidrojen üretimi, hidrojen depolama ve taşıma, hidrojen dönüşümü ve hidrojen kullanımı olmak üzere dört temel konuyla ilişkilidir. Bu alanlar arasında hidrojen depolama, bilim insanları ve mühendisler için en zorlayıcı konulardan biridir. Şu ana kadar, hidrojen depolama sorununu tamamen ortadan kaldıran bir çözüm bulunamamıştır (Lin vd., 2022).

1.1 Hidrojen Depolama

Hidrojen depolama, hidrojen ekonomisinin geliştirilmesinde karşılaşılan en önemli zorlukların başında gelmektedir. Hidrojen, (i) basınçlı gaz olarak, (ii) kriyojenik sıvı olarak veya (iii) kimyasal veya fiziksel olarak malzemelerle kombinasyon halinde katı yakıt olarak depolanabilir. Farklı hidrojen depolama yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1 : Farklı hidrojen depolama metotlarının avantajlarının ve dezavantajlarının karşılaştırılması.

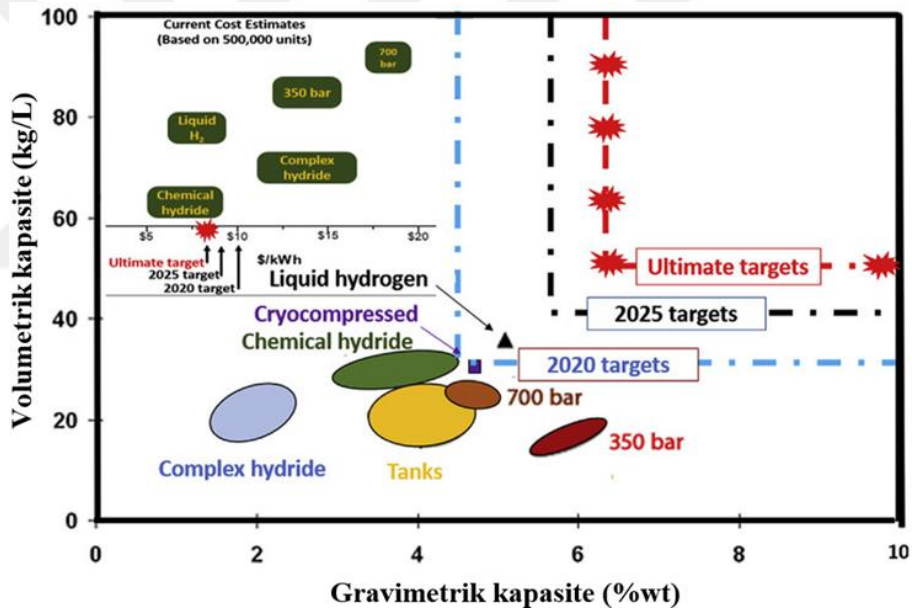
Hidrojen Depolama Metodları	Hacimsel Spesifik Kapasite	Maliyet	İşlem Kolaylığı	Güvenlik	Taşıma Elverişliliği	Teknik Seviye
Yüksek basınç gaz	Küçük	Düşük	Kolay	Tehlikeli	Uygun	İyi
Kriyojenik sıvı	Büyük	Çok yüksek	Zor	Tehlikeli	Daha uygun	Çok iyi değil
Malzeme bazlı hidrojen depolama	Büyük	Düşük	Kolay	Güvenli	Çok uygun	Daha iyi

Şu anki durumda, yüksek basınçlı gaz depolama tüplerinin hidrojen basınç sınırı 70 MPa'dır ve hacim enerji yoğunluğu 4.4 MJ/L'dir. Sıvı hidrojen depolamanın toplam enerji yoğunluğu ise 8.4 MJ/L'dir, bu da gaz halindeki hidrojen depolamanın yaklaşık olarak iki katına tekabül etmektedir (Zhu vd., 2013). Bununla birlikte, sıvılaştırma süreci büyük miktarda enerji tüketimi ve maliyet artışı getirmektedir. Bu nedenle, hidrojen depolama yöntemleri arasında, malzeme bazlı hidrojen depolama, yüksek hacimli hidrojen depolama yoğunluğu, güvenli kullanımı, pratik depolama ve taşıma imkanı, düşük işletim sıcaklığı ve düşük çalışma basıncı nedeniyle dikkat çekmekte ve araştırmalar üzerine yoğunlaşmaktadır (Razavi vd., 2019). Katı malzemelerle hidrojen depolama, iki ana yöntemle gerçekleşebilir: birincisi, hidrojenin zayıf Van der Waals kuvvetleri aracılığıyla malzemeye bağlandığı fiziksel adsorpsiyon, ikincisi ise hidrojenin daha güçlü kimyasal bağlar oluşturarak malzemeye bağlandığı kimyasal adsorpsiyondur. Fizisorpsiyon, hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyon hızının hızlı olması ve hidrojen alımının tamamen geri dönüşebilir olması gibi özellikleri ile kimyasal adsorpsiyona göre önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal adsorpsiyon ise daha yüksek hidrojen depolama kapasitelerine ulaşılmasına imkan verir. Ancak, hidrojenin malzemedan desorpsiyon hızı genellikle daha yavaş olmakta ve bazı sistemlerde hidrojen alımı geri döndürülemez olabilmektedir. Ayrıca, hidrojenin malzemedan desorpsiyonu için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulabilmektedir (Langmi vd., 2014). Hidrojen depolama malzemelerinin, DOE tarafından 2025 hedeflerini karşılayacak özelliklere sahip olması beklenmektedir. Bu özellikler arasında yüksek

depolama kapasiteleri, hızlı adsorpsiyon/desorpsiyon kinetiği, uygun termodinamik şartlar, düşük sıcaklıkta hidrojenin kolayca desorplanabilir olması, geri dönüşebilirlik, uzun süreli dayanıklılık ve düşük maliyet gibi faktörler bulunmaktadır (Çizelge 1.2) (Shokano vd., 2020). Ayrıca, DOE hedeflerine göre hidrojen depolama metodlarının kıyaslanması gösteren bir grafik Şekil 1.1’de verilmiştir (Boateng ve Chen, 2020).

Çizelge 1.2 : DOE’nin hidrojen depolama sistemleri için teknik hedefleri (Shokano vd., 2020).

	2020	2025	Nihai Hedef
Gravimetrik kapasite (H ₂ -wt%)	4.5	5.5	6.5
Volumetrik kapasite kg H ₂ L ⁻¹	0.03	0.04	0.05
İşletim sıcaklığı (maks/min) °C	-40/85	-40/85	-40/85
Depolama sistemi döngü ömrü (döngü)	1500	1500	1500
5 kg H ₂ için şarj hız doluş süresi (dakika)	3-5	3-5	3-5



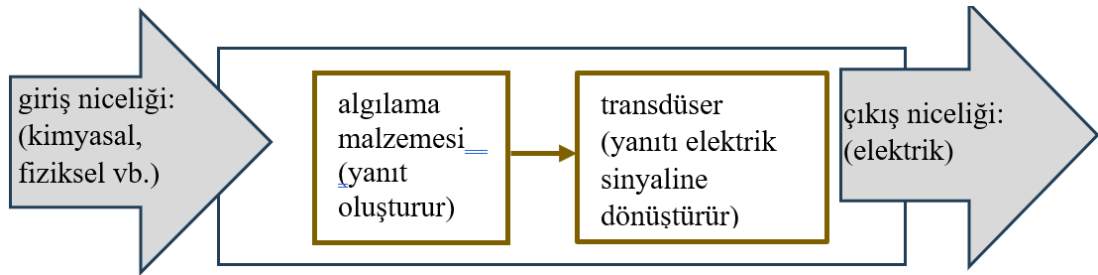
Şekil 1.1 : DOE hedefleri baz alınarak hidrojen depolama yöntemlerinin kıyaslanması (Boateng ve Chen, 2020).

1.2 Hidrojen Sensörü Özellikleri

Hidrojen, atmosferik koşullar altında renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Bu özelliklerinin yanında, yüksek derecede yanıcı ve patlayıcı bir gazdır. Hidrojen, havadaki yoğunluğu % 4-75 arasına geldiğinde, neredeyse görünmez bir soluk mavi alevle yanarak patlamaktadır. Ayrıca, yoğunluğunun havanın 1/14’ü olması ile bilinen en düşük yoğunluğa sahip gazdır (0.0899 g/L). Hidrojen zehirli değildir, ancak maruz kalınan hidrojen miktarının artması ile vücuttaki oksijen konsantrasyonunun aşırı

derecede düşmesi nefes darlığına neden olabilmektedir. Hidrojenin yüksek enerji yoğunluğu ile enerji taşıyıcı olarak kullanımının yanında kimya, metalurji ve birçok alanda temel hammadde olarak da kullanılmaktadır. Hidrojen, alternatif enerji kaynaklarının en önemlilerinden birisi olmasına rağmen, havadaki konsantrasyonunun %4'ü aştığında yanıcı ve patlayıcı olması, kullanımında dikkatli olunmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, güvenli kullanımı için hidrojen sızıntılarının hızlı bir şekilde tespiti, hidrojen enerjisinden tam anlamıyla yararlanmanın en temel adımıdır. Bu nedenle, milyarda birlik konsantrasyonlarda (ppb) bile hidrojenin etkin bir şekilde izlenmesi için etkili ve uygun bir yöntem geliştirmek kaçınılmazdır (Luo vd., 2017; Li vd., 2018). Bu bakımdan sensörler, hidrojenin varlığını tespit etmek veya konsantrasyonunu ölçmek için başlıca kullanılan yöntemdir.

Sensör, Şekil 1.2'de şematik olarak gösterildiği gibi, bir giriş niceliğine yanıt olarak bir çıkış sinyali üreten bir cihaz veya sistemdir. Giriş niceliği fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal özellikler olabilirken, çıkış sinyali genellikle elektriktir. Sensörler, iki temel parçadan oluşur: algılama elemanı ve transdüser. Algılama elemanı, bir sensörün temel parçasıdır. Algılama elemanı, çevre ile etkileşime girerek bir yanıt oluşturmakta ve sensörün doğasını, seçiciliğini ve hassasiyetini belirlemektedir. Transdüser, algılama elemanının yanıtını okuyan ve bunu yorumlanabilir ve ölçülebilir bir terime, örneğin bir voltaj sinyaline dönüştüren bir cihazdır (Miao, 2006).



Şekil 1.2 : Bir sensörün çalışma prensibi (Miao, 2006).

Hidrojen sensörü, çevresindeki ortamda hidrojen gazı olduğunda, bu gazın etkisiyle bir veya daha fazla fiziksel özelliği (örneğin, ağırlık, elektrik iletkenliği veya kapasite) değiştirerek, bu değişikliği doğrudan veya dolaylı olarak ölçebilen bir cihazdır. Yıllar süren araştırmaların ardından, farklı çalışma mekanizmalarına dayanan çeşitli tiplerde hidrojen sensörleri önerilmiş ve bunların üzerine yoğun bir şekilde araştırmalar yapılmıştır. Bu sensörler, elektrokimyasal, direnç, katalitik, optik, akustik ve iş fonksiyonu sensörler olarak ayrılmaktadırlar. Çizelge 1.3'de hidrojen sensörlerinin

performansı ve özellikleri analiz edilmiştir (Christofides ve Mandelis, 1990; Wang vd., 2023; Sahoo ve Kale, 2021).

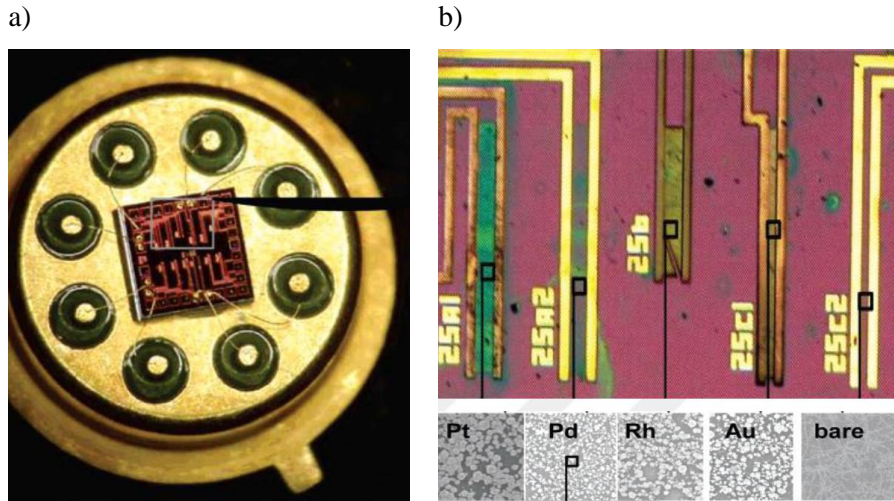
Çizelge 1.3 : Hidrojen sensörlerinin çalışma prensipleri ve karakteristikleri.

Sensör Tipi	Çalışma Mekanizması	Avantajları	Dezavantajları
Elektrokimyasal	Bir algılama elektrotunda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar nedeniyle, yük aktarımındaki veya elektriksel özelliklerdeki değişiklikleri algılar.	Küçük boy; İyi seçicilik; Yüksek hassasiyet; Kararlı performans; Düşük algılama konsantrasyonu;	Sıvı elektrolit için kolay korozyon; Sıcaklık değişiminden güçlü bir şekilde etkilenme;
Direnç	Duyarlı malzeme direnç değeri ile H ₂ konsantrasyonunun değişimi arasındaki fonksiyonel ilişkiye dayalıdır.	Yüksek hassasiyet; Küçük boyut;	Zayıf seçicilik;
Katalitik	H ₂ 'nin O ₂ ile reaksiyonu sonucu oluşan ısı miktarının ölçülmesine dayanır.	Hızlı tepki; Küçük boyut; Düşük maliyet;	Çalışma sıcaklığı yüksek; Sızıntı algılama riski;
Optik	Bazı malzemelerin, H ₂ ile etkileşime girdiklerinde optik özelliklerinin değişmesi ile H ₂ tespiti yapılır.	Hızlı tepki; Anti-elektromanyetik arayüz; Anti-korozyon;	Zayıf stabilite;
Akustik	H ₂ 'den geçen ses dalgalarının hız, genlik ve frekans değişiminin incelenmesi ile algılama yapılır.	Yüksek hassasiyet; Kısa tepki zamanı;	Kısa ömür; Yüksek maliyet;
İş Fonksiyonu	Bir malzemenin H ₂ ile temas ettiğinde iş fonksiyonundaki değişiklikleri tespit etme prensibine göre çalışır.	Düşük maliyet; Küçük boyut; Oda sıcaklığında çalışma;	Histerezis etkisi;

Hidrojen gazının adsorpsiyon yeteneği adsorpsiyon enerjisi, depolama kapasitesi ve geri kazanım süresi ile değerlendirilirken, algılama yeteneği ise sensör malzemesi olarak kullanılan malzemenin elektronik özelliklerindeki ve iş fonksiyonundaki değişim ile değerlendirilmektedir. Bu bakımdan, hidrojen sensörleri arasından elektrokimyasal ve iş fonksiyonu temelli sensörler öne çıkmaktadır.

Elektrokimyasal hidrojen sensörler kolay taşınabilirliğe, yüksek seçiciliğe ve hassasiyete sahiptirler. Ayrıca, düşük hidrojen konsantrasyonlarının hızlı ve doğru bir şekilde tespit edilebilmesi elektrokimyasal sensörlere ek bir avantaj sağlamaktadır. Elektrokimyasal sensörler, bir elektrolit ve elektrottan oluşmaktadır. Elektrokimyasal hidrojen sensörün çalışma prensibi, hidrojenin algılama elektrot malzemesiyle reaksiyona girerek elektron transferi oluşturmasıdır. Hidrojen, anotta oksitlenme reaksiyonuyla oksitlenirken, oksijen katotta indirgenir ve hidrojenin konsantrasyonu elektriksel sinyal değişikliğiyle tespit edilir. Bu sensörler hidrojen tesbitinin kullanımı için avantajlı olsa da, elektrokimyasal hidrojen sensöründeki elektrolit ve elektrot katalizörünün performansı uzun süreli kullanımdan sonra azalabilmektedir. Bu sebeple, uzun ömürlü elektrolit ve elektrot malzemeleri, elektrokimyasal hidrojen

sensörleri için önemli bir araştırma alanıdır (Wang vd., 2023; Kalwar vd., 2022). İş fonksiyonu tipi gaz sensörleri, yüzeydeki gaz adsorpsiyonuyla doğrudan ilişkilidir. Fiziksel bir değerin okunmasını ortadan kaldırdığı için yaygın olarak kullanılan sensörlere alternatif olarak görülmektedir. Bu yeni sensör yaklaşımının diğer avantajları ise düşük fiyat, küçük boyut, gaza duyarlı malzemenin serbestçe seçilebilmesi ve oda sıcaklığında çalıştırılabilmesidir. Klasik iş fonksiyonu tipi gaz sensörleri, Kelvin yöntemine dayanan özel cihazlardır. Kelvin yöntemi ("titreşen kapasitör/kondansatör yöntemi" olarak da bilinir), bir Kelvin osilatörü kullanarak bir numunenin iş fonksiyonunu veya başka bir ifade ile numune ile referans arasındaki temas potansiyelini ölçmek için kullanılan bir araçtır. Bu yöntem kullanılarak, malzemenin çevresindeki gazla reaksiyona girmesi nedeniyle iş fonksiyonundaki değişim ölçülebilir. Metal ve elektroaktif malzemenin yüzeyi birbirine paralel tutulduğunda ve bir dielektrik malzeme ile ayrıldığında, yük transferi nedeniyle yüzey boyunca bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Bu potansiyel fark, iki malzemenin iş fonksiyonları arasındaki fark tarafından üretilir ve bir yığın terimi ile bir yüzey dipol teriminden oluşur. Gazlar, Kelvin probunu oluşturan malzemelerden birinin veya her ikisinin yüzey dipolü ile etkileşime girerler. Gazların yüzey dipolü ile ne ölçüde etkileşime girdiği, iş fonksiyonu değişiminin miktarını belirler [(Stegmeier vd., 2010; Korotcenkov, 2013). Bir iş fonksiyonu gaz sensör tipi olan karbon nanotüp alan etkili transistörü (CNTFET) Şekil 1.3'de verilmiştir (Star vd., 2006).



Şekil 1.3 : İş Fonksiyonu gaz sensör tipi (CNTFET) (Star vd., 2006).

1.3 Nanomalzemeler

Son 30 yılda, nanobilim ve teknoloji alanında büyük gelişmeler yaşanmıştır ve bu gelişmeler bilim, mühendislik, endüstri ve ticaretin farklı alanlarında büyük etkiler oluşturmuştur. Nanometre ölçekli malzemeler, küçük boyutları sayesinde kendi yığın malzemelerinden farklı benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler ve bu da kataliz, elektronik, biyoloji ve enerji depolama alanlarındaki uygulamalar için yeni fırsatlar sağlamaktadır. Nanomalzemeler, enerji depolama uygulamalarında kullanımı için önemli avantajlara sahiptirler. Örneğin, bir malzemenin boyutu azaldıkça, yüzey-hacim oranı olağanüstü bir şekilde artmaktadır. Ayrıca, nanomalzemelerin yüzeylerinde oluşabilen atomlar, yüzey enerjisini azaltmak için çevredeki moleküller veya parçacıklarla bağlar oluşturabilmektedirler. Nanomalzemelerin bu dikkat çeken yüzey özellikleri sayesinde, yüzeylerinde fiziksel ve kimyasal etkileşimler meydana gelmektedir. Bu etkileşimler de nanomalzemelerin enerji depolama uygulamalarında kullanımı için önem arz etmektedir.

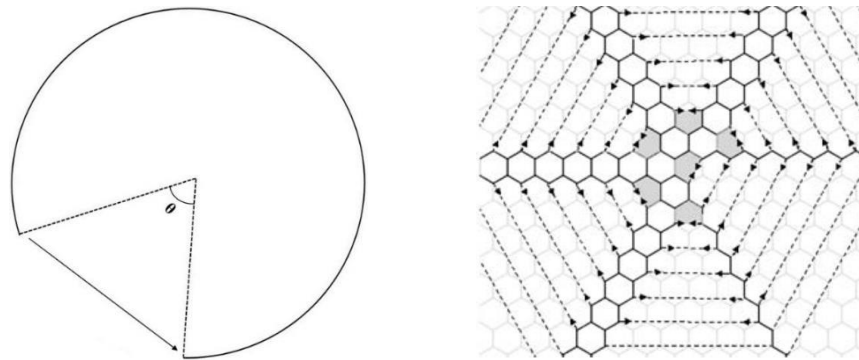
Hidrojen depolama başlığında, malzeme tabanlı hidrojen depolamanın avantajlarından bahsedilmiştir. Malzeme tabanlı hidrojen depolamada metal hidrürler, metal organik kafesler, zeolitler ve karbon ve bor esaslı nanomalzemeler ön plana çıkmıştır. Metal hidrürler üzerinde hidrojen kimyasal adsorpsiyon ile adsorplandığı için desorpsiyon kinetiği yavaştır. Diğer nanomalzemelerde ise hidrojen fiziksel adsorpsiyon ile yüzeye tutunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon ile kıyaslandığında, düşük etkileşim enerjisi nedeniyle daha tersinirdir ve hızlı adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğine sahiptir (Ren vd., 2017; Yu vd., 2017).

Nano malzemeler, hidrojen depolama için önemli avantajlara sahiptirler. Nano malzemeler, yüksek yüzey alanları ile hidrojeni nano-gözenekli ortamda hapsederek, fiziksel adsorpsiyon ile hidrojen depolaması için avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca, nanoyapılardaki artan yüzey alanı ve gözeneklilik, yüzeyde ve gözeneklerde depolama yoğunluğunu artırabilen ek bağlanma yerleri oluşturmaktadır (Yu vd., 2017). Nano malzemelerden, karbon nanotüplerde hidrojen depolanması, hafif kütleli yoğunlukları ve karbon ve hidrojen arasındaki yüksek reaktivite nedeniyle dikkat çekmektedir. Karbon nanotüplerin (CNT) eğriliğinin hidrojen depolama kapasitesini arttırdığı bilinmektedir, ancak hidrojen ve nanotüp yüzeyi arasındaki etkileşim, zayıf Van der Waals kuvvetleriyle. Bu da ortam şartları altında hidrojenin depolama

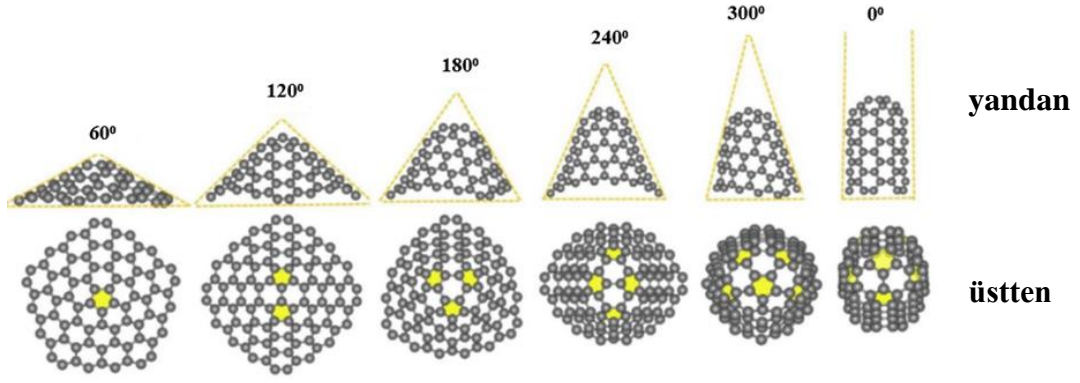
kapasitesinin düşük olmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan, adsorbe edilmiş hidrojen atomları ile CNT'lerin eğik kısımları arasında, tüp kısımlarından daha güçlü bir etkileşim olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle karbon nanokonilerin (CNC), CNT'lere kıyasla hidrojen depolamada daha iyi performans gösterebileceği düşünülmektedir (Barbary, 2019).

1.3.1 Nanokoniler

Nano yapılar, enerji depolama, gaz sensörleri, biyosensörler, nanoelektronik cihazlar ve kimyasal problemler gibi birçok uygulama alanında potansiyel kullanımları nedeniyle büyük ilgi çekmişlerdir. Nanotabaka (nanosheet), nanotüp (nanotube) ve nanokafes (nanocage) gibi yapılar, olası moleküler gaz depolama cihazları için önerilmiştir. Son zamanlarda ise, nanokoniler benzersiz özellikleri ile gaz depolama gibi birçok yeni uygulama alanındaki umut verici kullanımları nedeniyle artan bir bilimsel ilgi kazanmıştır (Thornton vd., 2009; Adisa vd., 2011; Zhao vd., 2002; Panchal ve Upadhyay, 2014). Nanokoniler, nanotabakadan yönelimler olarak tanımlanabilir. Düşünce olarak, bir diskten kama şeklinde malzeme çıkarılması ve sarkık bağların yeniden bağlanarak (Şekil 1.4'de gösterildiği gibi) bir koni oluşturulmasını içermektedir. Nanotabakaların atomistik yapısı nedeniyle bu durum, beşgenlerin oluşmasıyla (Şekil 1.4'de gri ile işaretlenmiştir) sonuçlanır. Beşgen sayısının tam sayı olması gerektiğinden (1-5), üretilebilecek belirli sayıda sapma bölgesi vardır. Bu nedenle nanokoni için sadece beş olası açı mümkündür. Burada ki açı, eğilim açısı olarak ifade edilip, beşgen sayısı ile ilişkilendirilir. Eğilim açısı $n(\pi/3)$ şeklindedir, burada $0 \leq n \leq 5$ olup n, Euler kuralına göre beşgen sayısını ifade eder. Şekil 1.5'de CNC için beş açı örnek olarak gösterilmiştir (Tagmatarchis, 2012). Sıfır derece ile gösterilen yapı bir nanokoniyi değil, kapalı bir nanotüpü göstermektedir.



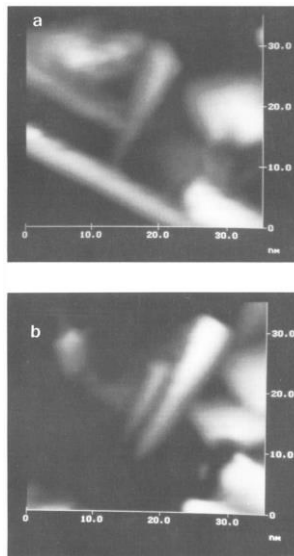
Şekil 1.4 : Grafenden kama şeklindeki parçaların çıkarılmasıyla karbon nanokonilerin oluşturulması (Tagmatarchis, 2012).



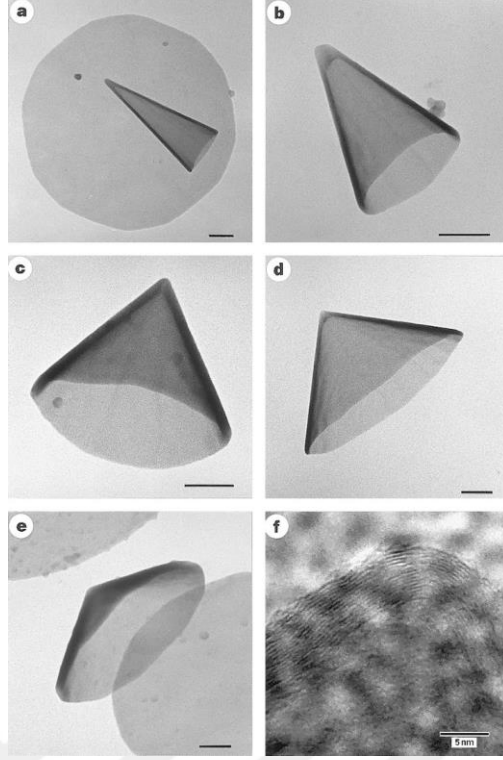
Şekil 1.5 : Farklı eğilim açılarında CNC yapılarının yandan ve üstten gösterimi (Yodsın vd., 2018).

1.3.1.1 Karbon nanokoniler

CNT'ler gibi CNC'ler de spesifik elektronik ve mekanik özellikleri nedeniyle bilimsel ve teknolojik olarak ilgi çekmektedir. Ge and Sattler, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile ilk CNC yapısını keşfetmişler ve eğim açısını da 300° derece olarak tespit etmişlerdir (Şekil 1.6) (Ge ve Sattler, 1994). Ayrıca, diğer olası dört farklı CNC açısını da tahmin ettiler. CNC 300° , karbon nanohorn (CNH) olarak da bilinmektedir. Krishnan ise hidrokarbonların pirolizi yöntemi ile bu beş farklı eğim açısını deneysel olarak kanıtlamıştır (Şekil 1.7) (Krishnan vd., 1997). Ayrıca, CNC'ler grafitin CO_2 lazer ablasyonu, düşük sıcaklıkta $\text{Ar}+\text{H}_2+\text{CH}_4$ plazma destekli CVD ve mikrodalga plazma destekli CVD yöntemleri ile de sentzlenebilmektedirler (Iijima vd., 1999; Tsakadze vd., 2007; Shang vd., 2007).



Şekil 1.6 : İlk sentzlenen CNC'nin STM resimleri; a) bir nanokoni b) iki nanokoni (Ge ve Sattler, 1994).



Şekil 1.7 : Farklı eğim açılarında sentezlenen CNC yapıların TEM görüntüleri; a) 300°, b)240°, c)180°, d)120°, e)60° ve f) bir koni ucunun büyütülmüş görüntüsü (Krishnan vd., 1997).

CNC'ler ile gaz depolama, ilaç taşıma, etkili biyosensör yapımı, pil ve yakıt hücresi gibi alanlarda çalışmalar yapılmıştır (Vessally vd., 2016; Gol vd., 2023; Zhu vd., 2011; Peyghan ve Noei, 2014). CNC'ler, yaklaşık 1500 m²/g gibi çok büyük yüzey alanları ile sentezlenebilmektedir. Düşük maliyetleri, yüksek saflıkları ve büyük yüzey alanları nedeniyle CNC'ler, gaz depolama malzemesi olarak ön plana çıkmaktadır (Shalabi vd., 2014). CNC'lerin elektronik ve fiziksel özellikleri kapsamlı modelleme konusu olmuştur. CNC'ler atom sayısı ve koni ucunun keskinliği ile büyük elektrostatik dipol momentlerine sahiptirler (Heiberg, 2008). CNC yapıları, CNT'ye göre ara yüzeyde daha iyi mekanik kararlılık ve keskin uç yapısı nedeniyle daha fazla dikkat çekmektedir. Mekanik olarak kararlı CNC yapıları genellikle CNT'lerden daha düşük yoğunluğa sahiptirler, bu da onları tarama etkisi nedeniyle alan emisyonu için uygun hale getirmektedir (Baei vd., 2013). Ayrıca, CNC'lerin CNT'lere göre iki temel avantajı daha vardır. İlk olarak, toksik metal katalizörüne gerek olmadan sentezlenebilmeleri ve ikinci olarak endüstriyel olarak oda sıcaklığında üretilibilmeleri (Banerjee vd., 2019). Özellikle, karbon nanotüplerin sentezlenmesi sırasında girilen metal parçacıklarının varlığı, bu metal katalizörünü ortadan kaldırmak için güçlü asitlerle ekstra işlemlerin gerekliliğini beraberinde getirmektedir. Bu işlem

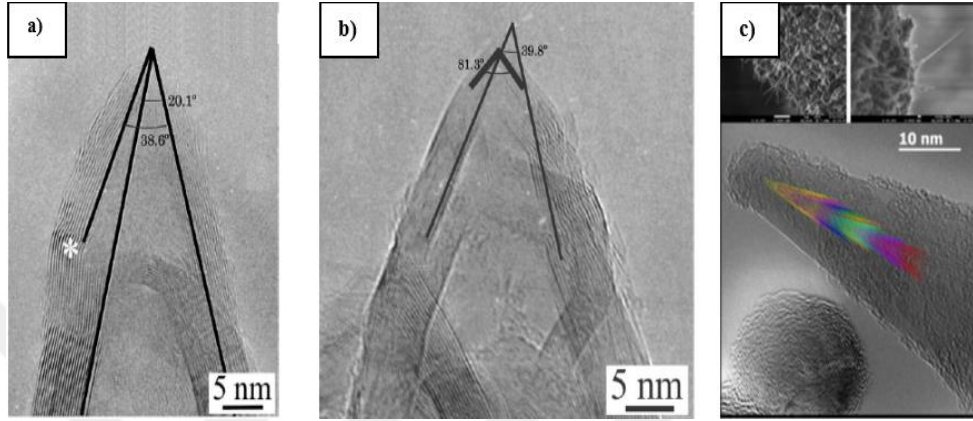
grafit yapısına zarar vererek kusurların oluşmasına neden olabilir ve aynı zamanda karbon malzemesinin kaybına yol açabilmektedir. Buna karşılık, saf CNC'ler kolayca elde edilebilir. Bu durum da, bu malzemelerin özelliklerini incelemeyi ve daha fazla alanda üzerine çalışılmasını mümkün kılmaktadır. Saf CNC'ler yarı iletkenler ve alan emisyon özelliklerine ve termal kararlılığa sahiptirler. Aynı zamanda yüksek oksidasyon direnci sergilemektedirler (Karousis vd., 2016).

CNC'lerin ve CNT'lerin özelliklerini ve uygulama alanlarındaki fonksiyonlarını etkileyen faktörler, şekilleri ve boyutları ile ilişkilidir. CNC'lerin çapı, CNT'lerin çapından önemli ölçüde daha büyüktür. Bu da tutunan moleküllerin serbest hareketine olanak sağlamaktadır. CNT'ler içinde tutunan moleküller için tek boyutlu sınırlı geometri, tüpler içindeki kimyasal reaksiyonları engellemektedir. CNC'lerde ise, benzersiz geometrileri ve yapılarından kaynaklanan üç boyutlu boşluk, sıkışmış türlerin serbest moleküler hareketini sağlar ve CNC'lerin boş alanı içinde kimyasal reaksiyonların oluşmasına izin verir (Yudasaka vd., 2008). Ancak bu avantajlarının yanında, CNC'lerin gelişimi etkileyen faktörler vardır. Deneysel olarak sentezleri esnasında, küresel kümeler şeklinde 100 nm çapında aglomera olmaktadır. Bu durumda, dispersion ve ayrılmayı zorlaştırarak nanokonilerin davranışını ve fonksiyonlaştırılmasını engellemektedir. Son zamanlarda bu aglomerasyon olan nanokonileri bireysel nanokonilere ayıracak yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bu yüzden, yakın gelecekte nanokonilerin CNT, grafen ve fullerenlerin kullanıldığı birçok uygulamada ilgi çekeceği beklenmektedir (Karousis vd., 2016). C-C bağları içeren ve izoelektronik olan karbon yapılarının aksine, BNNC'ler B-B, B-N ve N-N gibi farklı bağlara sahiptirler, bu da büyük ölçüde farklı kimyasal, fiziksel ve elektronik özellikler göstermesine olanak tanır.

1.3.1.2 Bor Nitrür nanokoniler

BNNC'ler, oluşmasında ortaya çıkan dikkat çeken yapısı sayesinde mükemmel mekanik özelliklere, yüksek oksidasyon direncine ve termal ve kimyasal kararlılığa sahiptirler. Bu özellikler, BNNC yapılarını çok çeşitli alanlarda ömümlü verici nano yapılarından biri haline getirmektedir. Olası uygulama alanları arasında gaz depolama, pil elektrot, ilaç sensörleri ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) prob uçları yer almaktadır (Fadlallah vd., 2019; Berenjaghi vd., 2021; Wang vd., 2021; Kvashnin vd., 2018). C-C bağları içeren ve izoelektronik olan karbon yapılarının aksine, BNNC'ler

B-B, B-N ve N-N gibi farklı bağlara sahiptirler, bu da büyük ölçüde farklı kimyasal, fiziksel ve elektronik özellikler göstermesine olanak tanır. Bourgeois vd. (1999) TEM ve elektron saçılma tekniğini kullanarak, 84° ila 130° arasında değişen tepe açlarına sahip BNNC'leri gözlemlədiler. Farklı araştırma grupları, 120° , 240° ve 300° gibi çeşitli eğim açlarına sahip BNNC yapılarını üretmişlerdir (Şekil 1.8) (Kvashnin vd., 2018; Zhi vd., 2005).



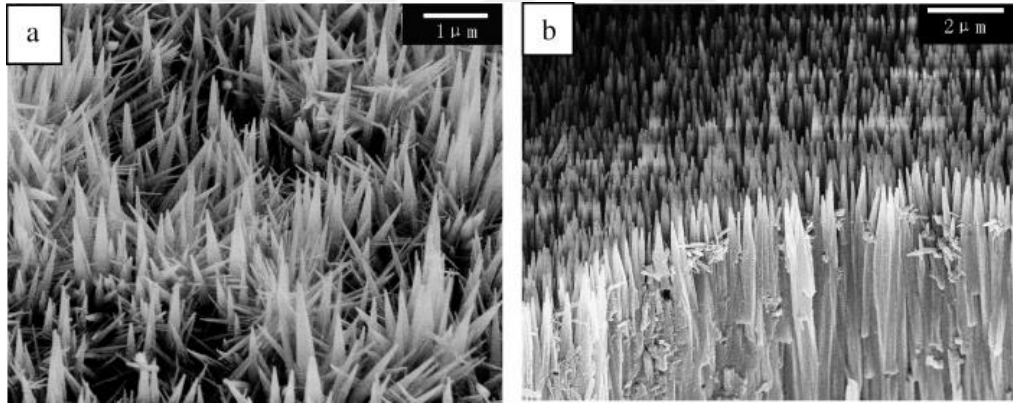
Şekil 1.8 : BNNC yapılarının yüksek çözünürlüklü TEM görselleri; a) 240° ve 300° eğim açıları, b) 120° ve 240° eğim açıları ve c) 300° eğim açısı SEM görseli (Kvashnin vd., 2018; Zhi vd., 2005).

Zhi ve ark., farklı eğim açlarına sahip BNNC yapılarının elektronik yapısını DFT yöntemi ile incelemişlerdir. BNNC yapılarında, B-B ve N-N bağlarının eğim açısına göre elektronik özellikler üzerinde daha etkin olduğunu raporlamışlardır (Zhi vd., 2005). BNNC'lerin elektronik yapısı ve emisyon özelliği, DFT metodu kullanılarak incelenmiştir. Her farklı BNNC yapısı, geometrik yapısına bağlı olarak özgün bir alan emisyon özelliğine sahiptir. BNNC'ler için kimyasal bağ türü, elektron alan emisyonunu yönetmede spesifik topolojiden daha önemlidir. BNNC ucunda meydana gelen topolojik kusura bağlı B-B veya N-N homonükleer bağlar, Fermi seviyesine yakın bant boşluğunda elektronik durumları gösterebilirler. Bu nedenle, uç kısmında beşgenlere sahip BNNC'ler, taramalı tünel mikroskopisinde elektron alan emisyonu ve nano prob için iyi bir aday olarak önerilmektedir (Qu vd., 2008).

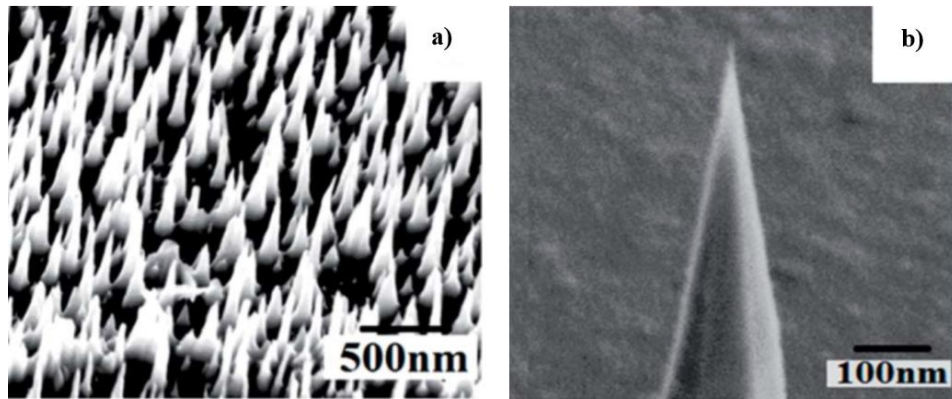
1.3.1.3 Alüminyum nitrür nanokoniler

Alüminyum nitrür nano yapılar, mükemmel elektriksel, optik ve alan emisyon performansları nedeniyle hem bilimsel hem de teknolojik olarak ilgi çekmektedir (Bagheri ve Peyghan, 2013). CNC ve BNNC gibi nanokoni yapıların ortaya çıkmasıyla AlNC yapılar üzerine çalışmalar başlamıştır. Liu ve ark., $AlCl_3$ buharı ile NH_3/N_2 gazı

arasındaki reaksiyon yoluyla silikon yongası üzerinde kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemiyle yarı hizalanmış AINC'leri sentezlemişlerdir (Şekil 1.9) (Liu vd., 2005a; Liu vd., 2005b). Sun ve ark. ise plazma aşındırma (etching) yöntemi ile kontrol edilebilir yoğunluklarda ve uç boyutlarında dikay hizalanmış AINC'leri hazırladıklarını rapor etmişlerdir. (Şekil 1.10). Ayrıca, AINC'lerin iyi bir alan emisyon karakterine sahip olduğunu da bulmuşlardır (Sun vd., 2014). AINC'ler, keskin tepe kısımları, büyük en-boy oranları ve tabana iyi hizalanmaları nedeniyle iyi alan emisyon özellikleri sergilemektedirler (Shi vd., 2005; Zhao vd., 2004). AINC yapılarının tepesi ile diğer kısımlar farklılık gösterebilmektedir. Mirzaei ve ark., AINC'nin kimyasal perdeleme özelliklerini incelemişlerdir ve tepe noktasındaki atomların diğer atomik tabakalara göre farklı özellikler sergilediğini göstermişlerdir. AINC'lerin N-N, Al-Al ve Al-N olmak üzere üç farklı kovalent bağa sahip olması, CNC yapılarından farklı elektronik, kimyasal ve fiziksel özellikler göstermesine neden olur (Mirzaei vd., 2012).



Şekil 1.9 : Silikon yonga üzerinde elde edilmiş AINC'lerin SEM görüntüleri (Liu vd., 2005b).



Şekil 1.10 : Hazırlanan AINC'lerin farklı boyutlarda SEM görüntüleri (Sun vd., 2014).

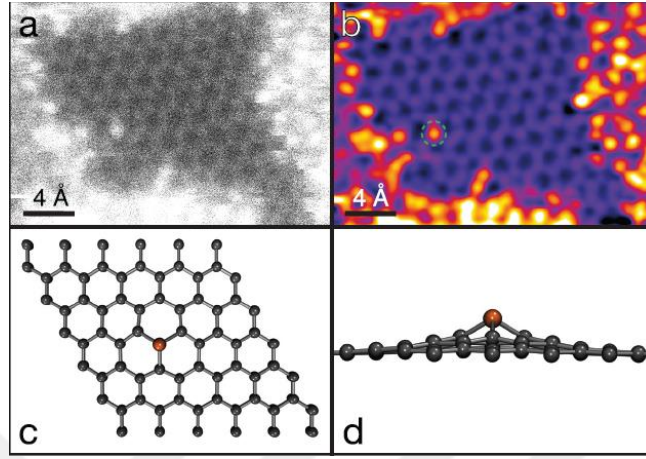
1.4 Nanoyapıların Metal Atomları ile Modifikasyonu

Hidrojen gazının nanomalzemeler üzerinde düşük adsorpsiyon enerjisi ve zayıf Van der Waals kuvvetleri ile tutunması, bu yapıların modifikasyon yoluyla geliştirilme fikrini ortaya çıkarmıştır. 2025 yılı için DOE'nin belirlediği hidrojen depolama kapasitesi hedefine ulaşmak için nanomalzemelerin metal atomları ile modifikasyonu işlemi oldukça etkili bir yöntem olarak görülmektedir. Metal atomlarının yüklenme yapıları (doping) ve dekore edilerek (decorating) modifikasyonu, nanomalzemelerin hidrojen depolama kapasitesini önemli ölçüde artıran bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntem, nanomalzemelerin yüzey özelliklerini ve elektronik yapısını değiştirerek hidrojen adsorpsiyonunu ve depolanmasını artırmak amacıyla kullanılmaktadır (Shiraz ve Tavakoli, 2017; Singla ve Jaggi, 2021). Bu nedenle, son zamanlarda deneysel çalışmalar ve DFT yöntemi kullanılarak, alkali, toprak alkali ve geçiş metal atomları ile nanomalzemelerin modifikasyonları üzerine hidrojenin algılanması ve depolaması çalışmaları yoğunlaşmıştır (Gopalsamy ve Subramanian, 2014; Karikkethu ve Deschamps, 2015; Yang vd., 2021; Alonso ve Lopez, 2022). Geçiş metal atomları, yüksek katalitik aktivite, yoğunluk ve farklı oksidasyon durumları gibi özelliklere sahip olduklarından, farklı gaz molekülleri üzerinde yapılan araştırmalarda önemli bir rol oynamaktadırlar. Hidrojen molekülünün, geçiş metalleri ile Kubas etkileşimi yoluyla etkileşime girdiği keşfedilmiştir. Bu etkileşimde, hidrojen molekülü, σ elektronlarını metalin boş d orbitallerine aktarırken, dolu d orbitallerinden gelen elektronlar, bağlı hidrojenin antibağlanma σ^* orbitallerine geri aktarılarak bağın sürdürülmesine katkı sağlar (Singla ve Jaggi, 2021). Nanomalzemeler üzerinde yüklenme işlemi yaparak, bir atomun başka bir atomunun yerine gelebileceği deneysel olarak ispat edilmiştir (Susi vd., 2017). Grafen üzerinde fosfor atomlarının yüklenmesi ile oluşan yapının görüntüleri Şekil 1.11'de görülmektedir. Ayrıca, Si yüklenmiş AINC (Şekil 1.12a,b) ve Ru dekore edilmiş CNC (Şekil 1.12c) yapıları da deneysel olarak bu duruma örnek gösterilebilir (Wu vd., 2015; Zhang vd., 2021).

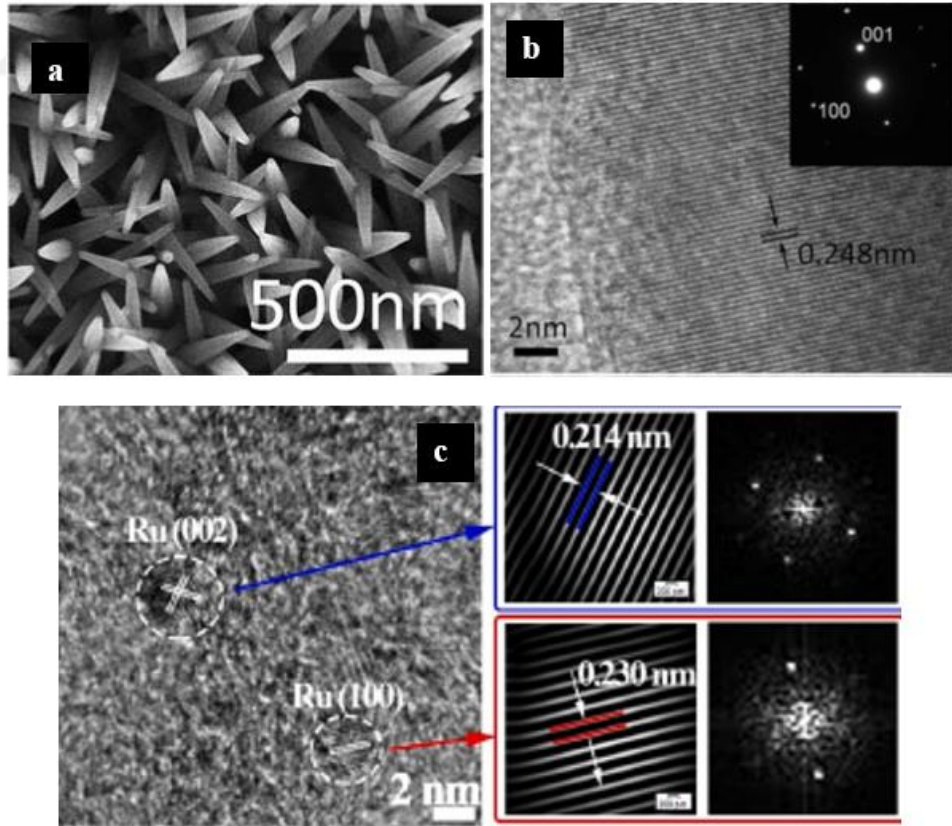
1.5 Hesaplamalı Kimya

Hesaplamalı kimya, kimyasal problemlerin doğrudan incelenmesinde bilgisayar kullanımını kapsayan genel bir terimdir. Bu nedenle, fizik, kuantum mekaniği, istatistiksel mekanik, matematik, ve diğer temel bilimsel disiplinlerde yer alan tüm hesaplamalı teknikleri içermektedir. Hesaplamalı kimya teknikleri, deneysel verilerle

karşılaştırma amacıyla moleküler özellikleri tahmin edebilir, belirsiz veya açıkça anlaşılmayan deneysel verileri açıklamak için kullanılabilir ve doğrudan gözlemlenmesi imkansız olan kısa ömürlü, kararsız ara maddeleri ve geçiş durumlarını modelleyebilir.



Şekil 1.11 : Grafen üzerinde tek P atomunun yüklenmesi, a) Karanlık alan STEM görüntüsü, b) a'daki şeklin renklendirilmiş görüntüsü, c) P atomu yüklenmiş grafen yapısı, d) Model yapının yandan görünüşü (Susi vd., 2017).



Şekil 1.12 : a) ve b) Si yüklenmiş AINC ve c) Ru dekore edilmiş CNC yapıları (Wu vd., 2015; Zhang vd., 2021).

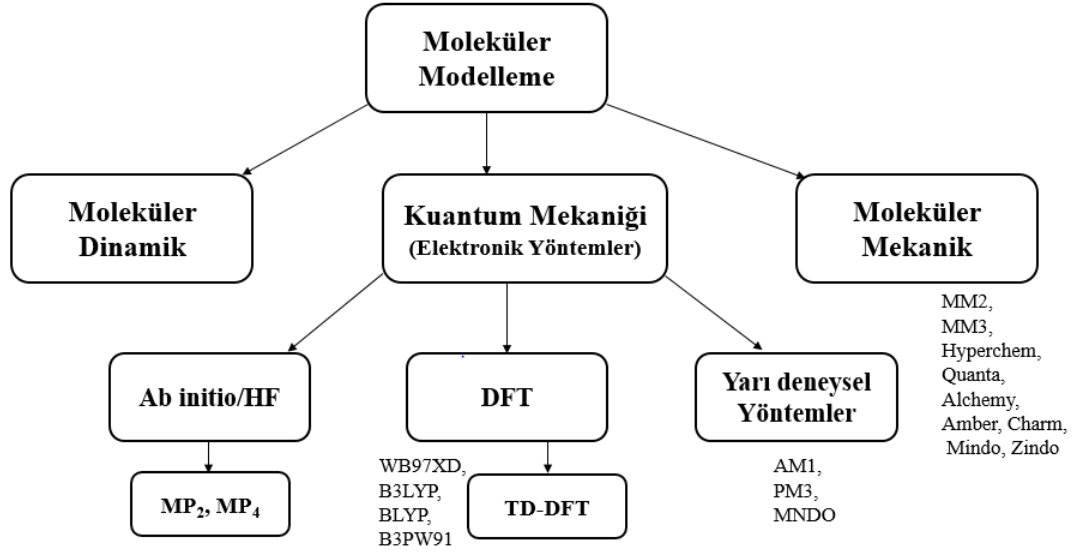
Teorik kimya terimi, kimyanın matematiksel açıklaması olarak tanımlanabilir. Bilgisayarlı kimya terimi ise genellikle bir matematiksel yöntem yeterince geliştirildiğinde, bu yöntemin bilgisayar üzerinde otomatik olarak uygulanabilir hale geldiği durumlar için kullanılmaktadır. Bu tanımlarda "kesin" ve "mükemmel" kelimeleri bulunmamaktadır. Kimyanın çok az yönü tam olarak hesaplanabilir nitelikte olsa da, neredeyse kimyanın her yönü nitel veya yaklaşık nicel bir hesaplama düzenlemesiyle tarif edilebilmektedir. Hesaplamalı kimyanın özellikle şu alanlarda kullanımı dikkat çekmektedir:

- Moleküler geometrileri ve moleküller içindeki elektron dağılımını tahmin etmek veya öngörmek için kullanılmaktadır. Bir molekülün üç boyutlu geometrisi belirlenerek, o moleküle özgü bağ uzunlukları, bağ açıları ve diğer geometrik parametreler hakkında bilgi edinilmektedir.
- Moleküllerin ve yapıların fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri hesaplamalı kimya metotları ile belirlenebilmektedir.
- Bazı kompleks kimyasal deneyleri analiz etmek ve sonuçları anlamak için kullanılır. Bu sayede deney süreçleri daha basit hale getirilir ve sonuçların doğruluğu teyit edilebilir.
- Hesaplamalı kimya, yeni deneylerin tepkime mekanizmalarını ve bilinmeyen moleküllerin özelliklerini tahmin etmek için kullanılabilirdiğinden, yeni bileşiklerin verimli sentezini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca, deneysel olarak izlenemeyen reaksiyonların mekanizmalarının önerilmesine de katkı sağlamaktadır.
- IR, UV ve NMR spektrumları da hesaplanabilmektedir.
- Hesaplamalı kimya sayesinde daha hızlı ve kritik veriler elde edilerek, kimyasal bir deneyi çok fazla zaman veya maliyet harcamadan gerçekleştirmek mümkündür.

Genel olarak, moleküler modelleme için en önemli hesaplamalı kimya yöntemleri, moleküler dinamik, moleküler mekanik ve kuantum mekaniği olmak üzere üç ana kategoriye ayrılabilir. Kuantum mekaniği de kendi içinde yarı-deneysel yöntemler, ab-initio yöntemler ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), olmak üzere üç alt kategoriye ayrılmaktadır (Şekil 1.13) (Berger, 2004; Frisch ve Foresman, 1996).

1.5.1 Moleküler mekanik yöntemler

Bu yöntem, moleküler çekirdekler üzerine klasik fizik yasalarını uygularken, elektronların sisteme etkisini göz ardı eder. Atomlar, bir yayın ucundaki top gibi düşünülürler. Moleküler mekanik, molekülleri "bağlı atomlar" olarak adlandırılan bileşenlerle açıklar. Bu atomlar, bağ dışı Van der Waals ve Coulomb etkileşimlerinden kaynaklanan etkilerle idealize edilmiş geometriden sapabilirler. Bu yaklaşım, kuantum kimyasal modellerde olduğu gibi kimyasal bağlantılara atıfta bulunmaz; bu nedenle temelde farklı bir yaklaşımdır. Moleküler mekanik modellerinin başarısı, geometrik parametrelerin bir molekülden diğerine yüksek derecede taşınabilir olmasına ve parametrelerin atomik hibridizasyona bağlı olarak tahmin edilebilir bir bağımlılığa sahip olmasına dayanır. Örneğin, karbon-karbon tek bağ uzunlukları genellikle 1.45 ila 1.55 Å aralığında sınırlıdır ve karbon atomlarının "p karakteri" arttıkça bağ uzunluğu da artar. Bu nedenle, bir molekül zaten belirli bir valans yapısı terimiyle ifade edilmişse, bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları gibi moleküler geometri özelliklerini oldukça doğru bir şekilde tahmin etmek mümkündür. Organik moleküllerin çoğu bu kategoriye girmektedir.



Şekil 1.13 : Hesaplamalı kimya yöntemleri.

Moleküler mekanikte, bir molekülün enerjisi, ideal bağ uzaklıklarından kaynaklanan deformasyonlardan (uzama katkıları), bağ açılarından (eğim katkıları) ve torsiyon açılarından (dönme katkıları) gelen katkıların toplamı olarak ifade edilir. Ayrıca, bağ dışı (Van der Waals ve Coulomb) etkileşimlerden kaynaklanan katkıları da bulunur. Bu genellikle gerilim enerjisi olarak adlandırılır ve bir molekülün gerçek yapısının,

idealize edilmiş bir yapıya göre sahip olduğu potansiyel gerilimi ifade eder (Hehre, 2003).

Moleküler mekanik yöntemler, aşağıdaki temel prensiplere dayanır (Eliav, 2013):

- Atom çekirdekleri ve elektronlar, atom benzeri parçacıklar olarak bir araya getirilir.
- Atom benzeri parçacıklar, küresel şekildedir (ölçülen yarıçaplar veya teori ile belirlenir) ve bir net yüke sahiptir (teori ile belirlenir).
- Etkileşimler yaylara (bağları temsil eden) ve klasik potansiyellere dayalıdır.
- Etkileşimler, önceden belirli atom gruplarına atanmış olmalıdır.
- Etkileşimler, atom benzeri parçacıkların uzamsal dağılımını ve enerjilerini belirler.

1.5.2 Moleküler dinamik yöntemler

Moleküler dinamik, moleküler bir sistemin titreşim hareketi veya Brown hareketi gibi zamana bağlı davranışlarını simüle etme işlemidir. Bu tür simülasyonlar genellikle moleküler mekanik hesaplamalarıyla yapılarak sistem enerjisini hesaplama yöntemini içerir. Bu enerji hesaplamaları, belirli bir geometriye sahip atomlardaki kuvvetleri hesaplamak için kullanılır. Moleküler dinamiğin temel prensibi, enerji minimizasyonu kullanarak bir atomun diğer atomlara göre deneyimlediği kuvvetleri belirlemektir. Bu süreçte sterik enerji, minimizasyon veya optimizasyon aşamalarında dikkate alınır. Toplam enerji, atomların serbestlik derecelerine bağlı olarak kuvvet alanı katkılarının toplamından oluşur. Bu kuvvetlerin atom hareketlerini nasıl etkilediğini anlamak için klasik mekaniğin prensipleri, özellikle Newton ve Hook yasaları kullanılır. Moleküler mekanik yöntemlerin öne çıkan özelliği, atom sayısına bakılmaksızın herhangi bir molekülün davranışını hesaplayabilme yeteneğidir. Bu tür hesaplamalar genellikle MM2, MM3, HyperChem, Amber, Charm gibi yöntemlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemler, moleküler sistemlerin yapısını ve davranışını anlamak için yaygın olarak kullanılan araçlardır (Young, 2004).

1.5.3 Elektronik yöntemler

Elektronik yapı teorisi, atomlar ve moleküllerde temel kuantum mekaniği yasalarını uygulayarak enerjilerini ve özelliklerini belirlemeye dayanır. Elektronik yapı metodlarında karşılaşılan zorlu matematiksel denklemleri çözmek için çeşitli yaklaşım yöntemlerini kullanmak gereklidir. Kuantum kimyasal yöntemlerin temel

hedeflerinden biri, elektronik yapının anlaşılmasıdır. Bu bağlamda, kimyasal sistemlerdeki elektronların olasılık dağılımlarının belirlenmesi büyük bir önem taşır. Elektronik yapının belirlenmesi, elektronik moleküler Hamiltonian ile ilişkili Schrödinger denkleminin çözülmesi yoluyla gerçekleştirilir. Bu süreçte moleküler geometri, sabit bir parametre olarak kabul edilir. Optimum elektronik dalga fonksiyonu tespit edildikten sonra, her bir çekirdek üzerindeki enerji değişikliklerini gösteren gradyana erişim sağlanabilir (çekirdeklerin konumlarına göre toplam enerjinin türevi olarak hesaplanır) ve bu bilgiye dayanarak konumlar güncellenebilir. Bu iteratif süreç, yakınsamaya ulaşıldığında optimize edilmiş moleküler geometriler elde edilir. Ancak, Schrödinger denklemi sadece tek elektronlu sistemler için kesin olarak çözülebilirken, çoklu elektronlu atomlar ve moleküller için ise Schrödinger denkleminin tam bir çözümü henüz pratik olarak mümkün değildir. Bu nedenle, Schrödinger denkleminin yaklaşık bir çözümünü elde etmek için elektronik yapı yöntemlerine çeşitli yaklaşımlar getirilmektedir. Bu yaklaşımlar esas alınarak, elektronik yapı yöntemleri ab-initio, yarı deneysel ve yoğunluk fonksiyonel teorisi olarak üçe ayrılmaktadır [Frisch ve Foresman, 1996; Young, 2004].

1.5.3.1 Ab-initio yöntemler

Ab-initio terimi, Latince kökenli olup "baştan başlayarak" anlamına gelir. Bu terim, deneysel verileri dikkate almadan, yalnızca teorik prensiplerden yola çıkarak elde edilen hesaplamalara verilir. Bu hesaplamalar, bir fonksiyon için daha basit bir matematiksel formül kullanmak veya bir diferansiyel denklemin yaklaşık bir çözümünü bulmak gibi genellikle matematiksel yaklaşımlar içerirler. En yaygın ab-initio hesaplama türü, Hartree-Fock (HF) hesaplaması olarak adlandırılır. Bu hesaplamada temel yaklaşım, merkezi alan yaklaşımıdır. Bu, kolombik elektron-elektron itme etkisinin itme terimini hesaplayarak ele alındığı anlamına gelir. Bu şekilde elektronların birbirleriyle olan ortalama itme etkisi hesaplanır, ancak itme etkileşimini içermez. Hartree-Fock hesaplaması bir varyasyonel yöntemdir, bu da hesaplanan yaklaşık enerjilerin her zaman tam enerjiden daha büyük veya ona eşit olduğu anlamına gelir. Enerjiler Hartree birimlerinde hesaplanır (1 Hartree \approx 27.2116 eV). Merkezi alan yaklaşımının etkisi nedeniyle HF hesaplamalarından elde edilen enerjiler her zaman tam enerjiden daha büyük olur ve temel küme iyileştikçe Hartree-Fock sınırı olarak adlandırılan bir sınırlayıcı değere yaklaşırlar. Birçok hesaplama yöntemi, öncelikle bir Hartree-Fock hesaplamasıyla başlar ve ardından elektron-

elektron itme etkisinin düzeltilmesi için adımlar atılır. Bu düzeltmelere elektronik korelasyon da denir. Møller-Plesset pertürbasyon teorisi (MPn) ve çift kümelenmiş küme teorisi (CC), bu Hartree-Fock sonrası yöntemlerine örnek olarak verilebilir (Young, 2004; Cramer vd Bichelhaupt, 2003).

1.5.3.2 Yarı deneysel yöntemler

Yarı deneysel yöntemler, hesaplamalarında Hamiltoniyen'i ve bir dalga fonksiyonunu kullanmaları nedeniyle HF hesaplamalarına oldukça benzerler. Bu yöntemlerde, çekirdek elektronları göz ardı edilir ve yarı-deneysel hesaplamalarda iki elektronlu değişim integral değerleri ihmal edilir. İki elektronlu integral değerlerinin ve çekirdek elektronlarının göz ardı edilmesi nedeniyle, yarı-deneysel yöntemlerin doğruluğu DFT yöntemlerine göre daha zayıftır. Bu nedenle, yarı-deneysel yöntemler hesaplamada ihmal edilen iki elektronlu bileşenlerden kaynaklanan hataları düzeltmek için parametrelerle belirlenmelidir. İhmal edilen değerler için hesaplanan parametreler genellikle 'deneysel verilerden' veya 'ab initio' hesaplamalardan elde edilir. Genellikle, bu parametreler iki elektronlu integral değerlerini ihmal etmek yerine kullanılır.

Yarı deneysel yöntemler, ab initio yöntemlere kıyasla hesaplamaları çok daha hızlı yapabilmeleri açısından avantajlıdır. Ancak yarı deneysel yöntemlerin dezavantajı, elde edilen sonuçların düzensiz olabileceği ve sistem özelliklerinin güvenilir bir şekilde öngörülememesidir. Eğer hesaplanan molekül, yöntemin parametrelerini elde etmek için kullanılan veri tabanındaki moleküllere benzerse, sonuçlar genellikle iyi olabilir. Ancak eğer hesaplanan molekül, parametreleme için kullanılan veri tabanında bulunanlardan önemli ölçüde farklıysa, sonuçlar kötü olabilir. Örneğin, siklopropan ve kuban gibi moleküllerdeki karbon atomlarının bağ açıları, diğer bileşiklerden önemli ölçüde farklıdır. Bu nedenle, bu tür moleküller parametreleme veri tabanında yer almıyorsa doğru bir şekilde hesaplanamayabilir. Bununla birlikte, yarı deneysel yöntemler, moleküler mekanik hesaplamalara kıyasla parametrelerin etkisine daha az duyarlıdır (Young, 2004; Atkins ve Friedman, 2011).

1.5.3.3 Yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) yöntemleri

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT), maddenin kuantum mekaniğine dayalı en popüler ve başarılı yaklaşımlarından biridir. Günümüzde, kimyada moleküllerin bağ enerjisi hesaplamaları ve fizikte katıların bant yapısı gibi hesaplamalar üzerine sıklıkla çalışılmaktadır. Ayrıca, geleneksel olarak kuantum mekaniğine daha uzak alanlar olan

biyoloji ve mineraloji gibi alanlarda da sıkça kullanılmaktadır. Süper iletkenlik, güçlü lazer darbelerinin odaklandığı atomlar, ağır elementlerde ve atom çekirdeklerinde görelilik etkileri, klasik sıvılar ve alaşımların manyetik özellikleri gibi konular da DFT ile incelenmiştir.

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi'nin temel prensibi, bir molekülün enerjisinin dalga fonksiyonu yerine elektron yoğunluğundan tespit edilebileceğidir. Bu teori, böyle bir yaklaşımın mümkün olduğunu ifade eden Hohenberg-Kohn teoremiyle ortaya çıkmıştır. Bu teorem öncelikle bir molekülün temel durum elektronik enerjisini bulma amacına yöneliktir. Kohn ve Sham tarafından geliştirilen bu teoremin uygulaması ise pratik bir yöntem olarak formüllendirilmiştir ve Hartree-Fock yöntemiyle benzer bir yapıya sahiptir (Kohn ve Sham, 1965). Bir sistemin enerjisi $\rho(r)$ fonksiyonel bir biçim olan E ile ifade edilebilir, $E[\rho(r)]$. Bu özellik, dalga fonksiyonu tabanlı yöntemlere kıyasla büyük bir avantajdır, çünkü DFT'de N elektronlu bir sistemin $\rho(r)$ yoğunluğu sadece 3 uzaysal koordinata bağlıdır, ancak karşılık gelen dalga fonksiyonu $3N$ uzaysal ve N spin değişkenine bağlıdır. Bu nedenle, DFT yöntemleri, $E[\rho(r)]$ fonksiyonunun seçimine bağlı olarak, elektron korelasyonunun büyük bir kısmını içermektedir ve HF yöntemine göre daha ucuzdur. Ancak, DFT'nin dezavantajı, enerjiyi elektron yoğunluğuna bağlayan evrensel fonksiyonelin matematiksel olarak var olduğunun kanıtlanmasına rağmen, $E[\rho(r)]$ fonksiyonunun kesin biçiminin hala bilinmemesidir. Bu iki niceliği birbirine bağlayan fonksiyonelleri aramak, değişim-korelasyon fonksiyonelinin $E_{XC}[\rho(r)]$ varlığını ortaya çıkarır ve bu durum da farklı çeşitlilikte DFT yöntemlerinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. DFT yöntemleri kullanılarak elektronik enerji, çeşitli terimlerin toplamı olarak açıklanır. Bu durum, denklem 1.1'de gösterilmiştir.

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC} \quad (1.1)$$

E_T terimi, elektronların hareketinden kaynaklanan kinetik enerjiyi temsil eder. E_V terimi, çekirdeklerin elektronlara çekim etkisi ve çekirdek çiftlerinin itme etkisine bağlı potansiyel enerjiyi ifade eder. E_J terimi, elektronlar arasındaki itme etkilerini içerir. E_{XC} terimi ise geriye kalan diğer elektron-elektron etkileşimlerini içerir ve genellikle değişim-korelasyon terimi olarak adlandırılır.

$E_{XC}[\rho(r)]$ için en basit yaklaşım, Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (LDA) olarak adlandırılır. Bu yaklaşım, aslında $E_{XC}[\rho(r)]$ 'nin yalnızca yerel pozisyon r 'deki $\rho(r)$ değeri

üzerindeki fonksiyonel ifadeye bağlı olduğunu dolaylı olarak varsayar. LDA, Genelleştirilmiş Gradyan Yaklaşımı (GGA) ile geliştirilmiştir; burada $E_{xc}[\rho(r)]$, sadece yoğunluk $\rho(r)$ değil aynı zamanda yoğunluğun gradyanı $\nabla\rho(r)$ üzerinde de bağımlıdır. Bu şekilde, herhangi bir kimyasal sistemde bulunan uzaysal değişen elektron yoğunluğu da hesaba katılmış olur. Meta-GGA fonksiyonelleri ise, daha yüksek dereceden yoğunluk gradyanlarını veya kinetik enerji yoğunluğunu içeren yeni bir yöntem sınıfını temsil etmektedir. Geleneksel GGA $E_{xc}[\rho(r)]$ 'yi HF benzeri elektron değişim fonksiyonu $E_x(HF)$ ile birleştirerek, DFT hibrit fonksiyonellerinin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Birçok DFT yöntemi geliştirilmiş olsa da, sadece bazıları geniş bir moleküler ve katı hal sistemlerinin elektronik yapısı ve ilgili özelliklerini makul bir şekilde açıklayabildiği için yaygın olarak kullanılır. Yaygın olarak kullanılan GGA yöntemleri arasında PBE, OPBE, PW91 ve BLYP bulunur. Geleneksel hibrit fonksiyonelleri ise B3LYP, BHLYP, PBE0 ve WB97XD metotlarıdır (Sousa ve Fernandes, 2007).

Temel küme, moleküler orbitalleri modellemek için lineer bir şekilde bir araya getirilen fonksiyonların bir dizisidir. Temel fonksiyonlar, atomların atomik orbitallerini yansıttığı şekilde düşünülebilir ve bu fonksiyonlar kuantum kimyasal hesaplamalarda kullanılır, çünkü moleküler orbitalleri tanımlayan denklemleri çözmek aksi takdirde son derece zordur. Hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümlerine uygun olan polinom, Slater ve Gaussian fonksiyonları gibi fonksiyonlar kullanılır. Bu fonksiyonlar Schrödinger denkleminin çözümleri için de tercih edilmektedir. Slater ve Gaussian fonksiyonları, matematiksel olarak en basit olanlarıdır. Slater fonksiyonları, genişletilmiş Hückel yöntemi ve diğer yarı-deneysel yöntemler gibi hesaplama yöntemlerinde yaygın olarak kullanılırken, moleküler ab-initio yöntemlerinde ise tercih edilen fonksiyonlar Gaussian fonksiyonlarıdır. Gaussian fonksiyonlarını içeren orbitaller Gaussian türü orbitaller (GTO), Slater fonksiyonlarını içerenler de Slater tipi orbitaller (STO) olarak adlandırılırlar. GTO temel kümeleri, dalga fonksiyonunu tanımlamak için daha fazla temel kullanımını gerektirir, ancak GTO üzerindeki integral hesaplamaları sayısal STO fonksiyonlarına göre daha hızlı sonuçlar sağlar. Bu nedenle, genellikle yüksek hassasiyet gerektiren çalışmalar için STO temel kümeleri kullanılırken, çoğu hesaplama GTO temel kümeleriyle gerçekleştirilir.

En küçük temel kümeler, minimal temel kümeleri olarak adlandırılır. En popüler minimal temel küme, STO-3G setidir. Bu notasyon, temel kümenin bir STO orbitalinin yapısını yaklaştırmak için üç GTO orbitalinin tek bir daralmasını kullandığını belirtir. Bu tür bir daralma her orbital için uygulanır ve bu, minimal bir temel kümenin tanımıdır. Minimal temel kümeleri, çok büyük moleküller, nitel sonuçlar ve belirli durumlarda nicel sonuçlar için kullanılır. n değeri için 2 ila 6 arasında değişen STO-nG temel kümeleri bulunmaktadır.

Pople temel kümeleri olarak yaygın olarak adlandırılan başka bir temel küme ailesi, 6-31G notasyonu ile belirtilir. Bu notasyon, her çekirdek orbitalinin altında altı GTO primitive daralması ile tanımlandığını ve her valans kabuk orbitalinin ise iki daralma ile tanımlandığını gösterir. Bu daralmalardan biri üç temel kullanırken, diğeri ise bir temel kullanır. Bu temel kümeleri özellikle organik moleküller için oldukça popülerdir. Bu ailedeki diğer Pople temel kümeleri ise 3-21G, 4-31G, 4-22G, 6-21G, 6-311G ve 7-41G'dir. Pople temel küme notasyonu, 6-31G* veya 6-31G** gibi bir veya iki yıldız eklenerek değiştirilebilir. Tek bir yıldız, hidrojen dışındaki atomlara eklenen bir d temel kümesini ifade eder. İki yıldız ise hidrojene eklenen bir p primitive kümesini temsil eder. Bunlar, dalga fonksiyonunun şekil değiştirmesi için daha fazla esneklik sağladığı için polarizasyon fonksiyonları olarak adlandırılır (Young, 2004).

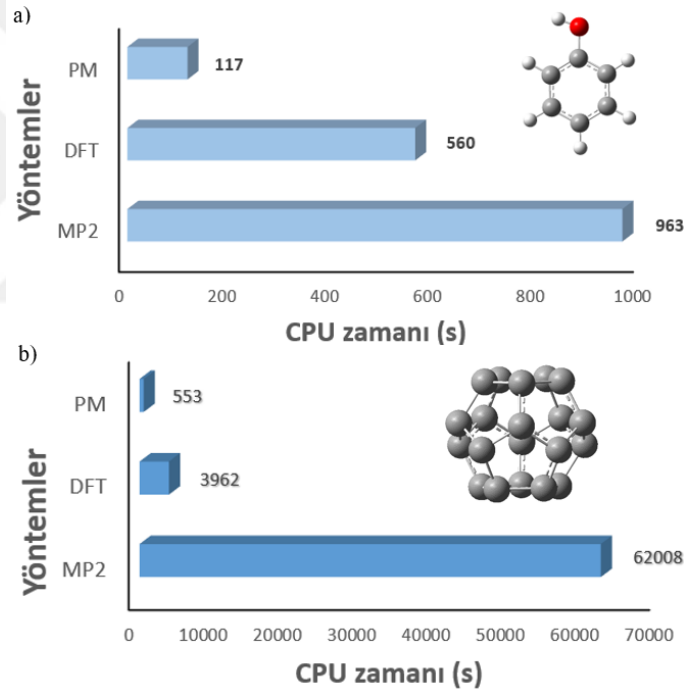
1.5.3.4 DFT yöntemlerinin karşılaştırılması

Şekil 1.14, fenol ve C₂₀ molekülleri için hesaplama yöntemlerinin hesaplama sürelerini göstermektedir. Bu moleküller için, tekli molekül Tek Nokta Enerji (SPE) hesaplamaları, 28 çekirdekli ve 50 GB RAM kapasiteli bir bilgisayarda Gaussian 09 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. DFT ve MP2 hesaplamaları için sırasıyla WB97XD/6-31g** ve MP2/6-31g** yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 1.14'in a ve b bölümlerinden görülebileceği üzere, CPU süresi sistemin atom sayısı ile değişmekte ve atom sayısının artmasıyla üstel olarak artmaktadır.

1.6 Çalışmanın Amaçları

Literatürde farklı maddeler, hidrojen depolama uygulamaları için araştırılmıştır. Ancak, günümüzde bilinen malzemeler henüz yeterince ekonomik değil ve gerekli hidrojen depolama kapasitesine sahip değildir. Bu nedenle, bilim insanları hala yeni hidrojen depolama malzemelerini aktif olarak araştırmaktadırlar. Nanokoniler, geniş

yüzey alanları, yüksek elektrostatik dipol moment, yüksek saflık ve konik yapıları nedeniyle gaz depolama çalışmalarında dikkat çekmektedirler. Bu çalışmada, alkali, toprak alkali ve geçiş metalleri (Li, K, Ca, Cu, Ni ve Pt) yüklenmiş ve dekore edilmiş CNC, BNNC ve AINC yapılarının hidrojen molekülüne karşı adsorpsiyon ve algılama çalışmaları DFT yöntemi ile gerçekleştirilmiş, böylece nano-konilerin hidrojen depolama kapasiteleri ve sensör özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın ana hedefi, metal yüklü/dekore edilmiş nanokonilerin etkili hidrojen depolama ve sensör materyalleri olarak kullanılabilirliğini değerlendirmektir. Bu hedeflerden depolama hedefinin gerçekleştirilmesinde, DOE'nin 2025 yılı için belirlediği hidrojen depolama kapasitesi hedefini (ağırlıkça %5,5) teorik olarak gerçekleştirebilecek nanokonilerin belirlenmesi önem arz etmektedir. Ayrıca, çalışma daha güvenli, daha seçici ve daha verimli nanokoni hidrojen sensörlerini tanımlamayı amaçlamaktadır.



Şekil 1.14 : Hesaplama yöntemlerinin SPE hesaplama CPU zaman süreleri; a) Fenol molekülü ve b) C₂₀ molekülü.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Katı malzemelerde hidrojen depolama yöntemi, güvenli ve ekonomik taşıma olanakları sunduğu için umut vaat eden bir yaklaşım olarak kabul edilmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan katı hidrojen depolama malzemeleri genellikle iki ana gruba ayrılır: adsorpsiyona dayalı fiziksel depolama ve kimyasal bağlanmaya dayalı kimyasal depolama. Fiziksel hidrojen depolama malzemeleri, genellikle büyük yüzey alanına sahip ve gözenekliliği yüksek yapılardan oluşmaktadır. Metal-organik yapılar (MOF), kovalent-organik yapılar (COF), karbon tabanlı malzemeler, Mxene ve diğer nanomalzemeler bu gruba örnek olarak verilebilir. Kimyasal hidrojen depolama malzemeleri ise bağlanma mekanizmasına göre farklı alt kategorilere ayrılabilir. Metal hidritleri, kompleks hidritler ve diğer kimyasal hidritler bu alt kategorilere örnek olarak verilebilir (Boateng ve Chen, 2020; Xinglin vd., 2023).

Hidrojenin katı malzemeler üzerinde depolanmasının temel hedefi, 2025 yılı için belirlenen hidrojen depolama kriterlerine ulaşmaktır. Bu amaç doğrultusunda, farklı sıcaklık ve basınç koşullarında hidrojen depolama çalışmaları gerçekleştirilerek DOE'nin %5,5 gravimetrik kapasite hedefine ulaşılması amaçlanmaktadır. Literatürde öne çıkan nanomalzemelerin hidrojen depolama özellikleri Çizelge 2.1'de detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Literatürde, CNC'nin hidrojen adsorpsiyon özellikleriyle ilgili bazı çalışmalar bulunmaktadır. Tanaka vd. (2005) CNH'ler üzerinde hidrojenin izosterik adsorpsiyon enerjisinin, CNT'lere göre neredeyse üç kat daha fazla olduğunu bildirmiştir. CNH üzerinde hidrojenin bağlanma enerjisini de 100-120 meV aralığında buldular. Alonso vd. (2007) yüksek çözünürlüklü nötron spektroskopisi ile CNH'ler üzerinde hidrojen adsorpsiyonunun doğasını incelemişlerdir. Hidrojenin, CNH'lerin CNT'lere kıyasla daha güçlü bir şekilde etkileşime girmesinin, güçlü kuantum etkileşimleri sayesinde olabileceğini rapor etmişlerdir. Yu vd. (2008) CNC'nin hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışını TPD ve XPS ile araştırdılar ve hidrojenin CNC üzerinde kimyasal adsorpsiyondan daha zayıf bir etkileşim ile adsorbe edildiğini bulmuşlar ve

maksimum desorpsiyon için gereken sıcaklığın yaklaşık olarak 250 K olduğunu tespit etmişlerdir. Liao (2012) tek cidarlı açık uçlu CNH'lerin hidrojen adsorpsiyon davranışlarını, 77 ve 300 K sıcaklıklarında moleküler dinamik simülasyon yöntemiyle incelemiştir. Bu çalışmada, konik geometrinin etkisiyle açık uçlu CNC'lerin CNT ile karşılaştırıldığında dış yüzeylerinde daha büyük bir hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, koninin keskinliği, hidrojene daha fazla depolama yeteneği kazandırırken, adsorpsiyon enerjilerinde önemli bir artış olmadığını da tespit etmiştir.

Çizelge 2.1 : Literatürde yaygın kullanılan malzemelerin hidrojen depolama özellikleri.

Depolama malzemesi	Adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)	Depolama kapasitesi (%wt)	Depolama koşulları (sıcaklık/basınç)	Kaynaklar
MOF-5	—	4,50	78 K / 20 bar	(Rosi vd., 2003)
Na dekore edilmiş MOF-5	-57,40	5,27	ortam şartlarında	(Kassaoui vd., 2021)
Mg dekore edilmiş IRMOF-16	-1,70	5,80	ortam şartlarında	(Yuksel vd., 2022)
Li yüklenmiş COF-105	-104,20	6,84	298 K/ 100 bar	(Cao vd., 2009)
Sc dekore edilmiş COF	-27,00	7,02	ortam şartlarında	(Zhao vd., 2017)
Ni yüklenmiş MgH ₂	—	5,00	473 K / 10 bar	(Sakintuna vd., 2007)
MgH ₂ yüklenmiş CNT	-45,40	1,56	ortam şartlarında	(Pandyan vd., 2015)
Y dekore edilmiş zeolit şablonlu karbon	-44,38	8,61	ortam şartlarında	(Kundu vd., 2022)
Cr ₂ C MXene	-83,95	6,40	ortam şartlarında	(Yadav vd., 2016)
Li dekore edilmiş grafen	-15,24	11,20	ortam şartlarında	(Gao vd., 2021)
Ti dekore edilmiş B ₃₈ fulleren	-43,42	7,44	ortam şartlarında	(Liu vd., 2016)
Al dekore edilmiş C ₂₄ N ₂₄	28,94	7,10	ortam şartlarında	(Esrafil ve Mousavian, 2021)
Pd dekore edilmiş C ₆₀	-58,85	5,80	ortam şartlarında	(Mahdy, 2015)
Boron nitrür nanotabaka	-20,45	6,70	ortam şartlarında	(Chettri vd., 2021)
Ni yüklenmiş BNNT	-43,42	6,30	ortam şartlarında	(Zhang vd., 2011)
Pd yüklenmiş BNNT	-27,01	4,90	ortam şartlarında	(Zhang vd., 2011)
Ag dekore edilmiş AlNNT	-13,12	6,00	ortam şartlarında	(Eno vd., 2023)

Gotzias vd., CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonunu Monte Carlo yöntemi ile inceledikleri çalışmada, CNC'lerde oluşan beşgenlerin ve koni keskinliğinin artmasının hidrojen depolama kapasitelerini artırdığını bulmuşlardır (Gotzias vd., 2011). Banaejee ve ark., Na, Ca ve Li atomlarını CNH'lere yükleyerek, CNH'lerin hidrojen depolama kapasitelerini DFT yöntemiyle incelemiştir. Bu çalışmada, CNH içinde bulunan beşgen yapıların bağlanma enerjisini artırdığını ve yapıda eğrilğin artması ile hidrojen molekülünün daha fazla adsorplanabildiğini

bulmuşlardır. Ayrıca, Li yüklenmiş CNC yapısının %7,2'lik hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Banerjee vd., 2019). Barbary, DFT yöntemini kullanarak CNC, BNC ve SiC yapılarının hidrojen depolama kapasitelerini incelemiştir. Çalışmasında, nanokonileri tekli, çiftli ve çapraz yerleştirildiğinde, çapraz yerleştirilen nanokonilerin daha yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğunu keşfetmiştir. CNC, BNC ve SiC yapıların hidrojen depolama yüzdelerini, sırasıyla, %5,5, %5,7 ve %3,2 olarak hesaplamıştır (Barbary, 2019). Yu ve Raaen, hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon özelliklerindeki değişimi incelemek için CNC'ye potasyum yükleyerek deneysel çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Potasyum yüklemesi sonrasında hidrojen depolama kapasitesinin %40'a kadar arttığını TPD yöntemi ile gözlemlemişlerdir. XPS sonuçları da, karbon atomlarından potasyum atomlarına doğru yük transferi olduğunu ortaya koydu (Yu ve Raaen, 2013). Shalabi vd. (2014) atom düzeltmesi yapılmış hibrit DFT hesaplamaları kullanarak, Ti atomu ile modifiye edilmiş CNC ve CNCS yapıları üzerinde hidrojen depolanmasını incelemiştir. Dağılma kuvvetleri için düzeltilmiş ortalama adsorpsiyon enerjileri, hidrojen molekülüne başına sırasıyla -0,54 ve -0,39 eV'dir. Gravimetrik depolama kapasitelerinin %9,31 ve %11,01 değerlerine kadar ulaşabileceğini tahmin etmektedirler. CNC üzerinde sıfır serbest enerjili hidrojen adsorpsiyonunun gerçekleşmesi için 378,15 K sıcaklık ve 2,961 atm basınç gerektiğini bildirmişlerdir.

Liu vd. (2012) Pt parçacıklarla dekore edilmiş CNH'nin üzerinde adsorbe olan hidrojeni belirlemek için INS ölçümleri ile birleştirilmiş sıcaklık döngüsü tekniğini kullanmışlardır. 2-3 nm boyutunda Pt nanoparçacıkları ile dekore edildiğinde, CNH'nin 0.5 MPa basınçta gravimetrik olarak, %0.17 hidrojen depolama kapasitesi buldular. Giasafaki vd. (2015) ark deşarj yöntemi ile ürettikleri CNC'yi termal olarak oksitlemişler ve Pd nanoparçacıkları yükleme işlemi yapmışlardır. Hava oksidasyonun, özgül yüzey alanını genişletmekle birlikte yüzey kimyasında önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Bu durumda, hidrojen zayıf bir şekilde yüzeye adsorbe olurken, Pd yüklemesi ile yapının hidrojen depolama kabiliyeti arttığını bildirmişlerdir. Yodsın vd. (2018) Pt dekore edilmiş CNC 240° yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonunu DFT yöntemi ile incelemiştir. Pt atomunun beş farklı CNC yapısı üzerinde bağlanma enerjilerini kıyasladıklarında, CNC 240° yapısına -3,33 eV enerji ile bağlandığını bulmuşlardır. Aynı zamanda, bu yapı üzerinde hidrojen molekülünün -90,7 kJ/mol adsorpsiyon enerjisi ile ayrışma gerçekleştirdiğini de gözlemlemişlerdir. Aal vd.

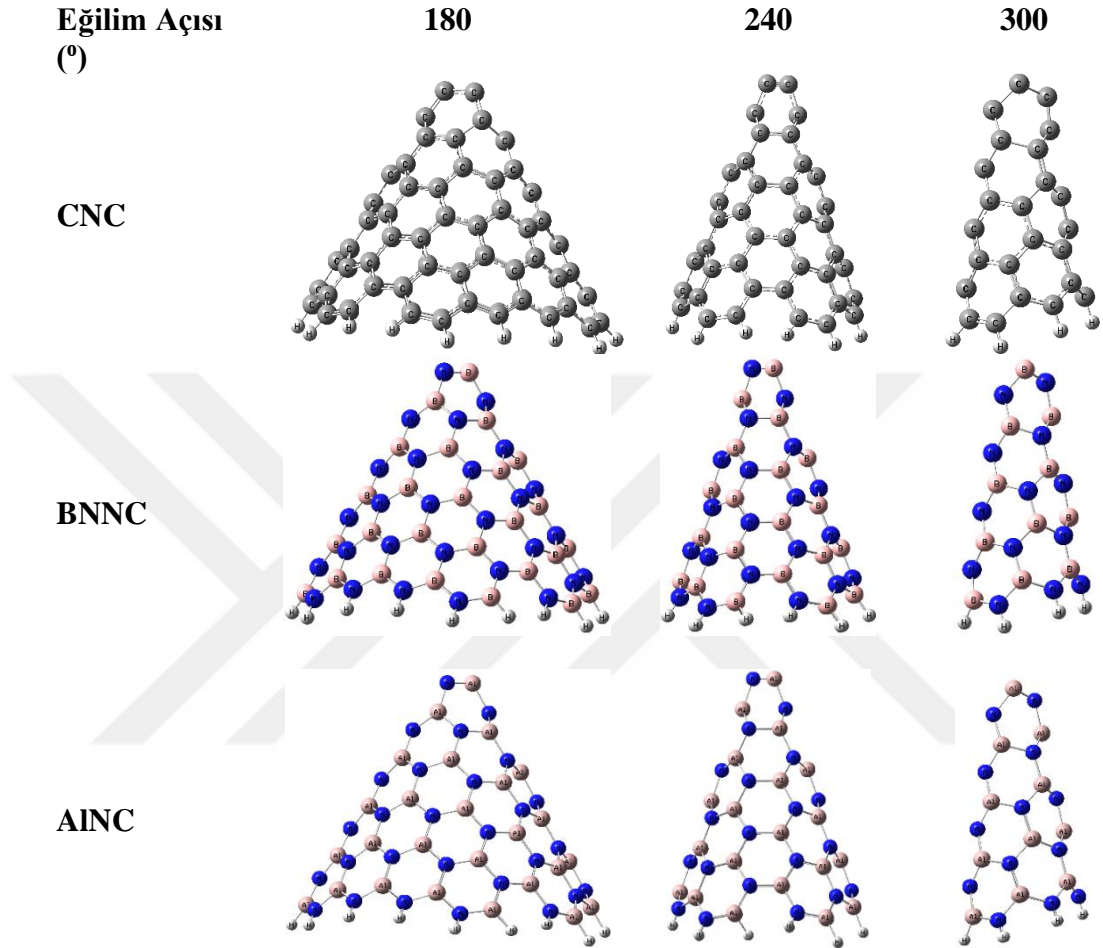
(2015) Ni dekore edilmiş CNC üzerinde 6 hidrojen molekülünün 30 kJ/mol/H₂'lik enerji ile adsorplandığını DFT yöntemi ile hesapladılar. Gravimetrik hidrojen depolama kapasitesinin ise %11,3 olduğunu rapor etmişlerdir. Wang vd. (2009) AINC 240° yapısının farklı bölgelerinde hidrojen adsorpsiyonunu DFT yöntemi kullanarak incelemişlerdir. Hidrojen molekülü yapının en üstteki Al atomuna yerleştirildiğinde 20,7 kJ/mol etkileşim enerjisi gözlenmiştir. En yakın komşu Al atomuna yerleştirildiğinde bu değer 18,8 kJ/mol'a düşmüş ve koninin tabanına yakın orta kısımdaki bir Al atomu üzerine yerleştirildiğinde ise etkileşim enerjisi 10,9 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonucunda AINC yapısı üzerinde hidrojen moleküllerinin anizotropik olduğunu ve nanokoninin morfolojisi tarafından yönlendirildiğini ifade etmişlerdir.

Daha önceden yapılan çalışmalarda, CNC'lerin hidrojen molekülünü adsorplama özelliklerini inceleyen bazı çalışmalar mevcuttur. Ancak bu çalışmalarda farklı eğim açılarındaki CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu incelenmiştir ve açı değişiminin adsorpsiyona etkisi gösteren çalışmalar ortaya konulmamıştır. Ayrıca bu çalışmalarda CNC'nin daha çok tepe kısmında hidrojen adsorpsiyonu incelenirken, CNC'nin farklı bölgelerinde hidrojen adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yok denecek kadar azdır. BNC ve AINC yapılarının hidrojen molekülü ile etkileşimini gösteren çalışmalar ise çok azdır.

3. YÜZEY MODELLERİ VE HESAPLAMA YÖNTEMİ

Tez kapsamında yapılan bu çalışmada, hem CNC, BNNC ve AINC yapıların saf hallerinin hem de alkali ve geçiş metalleri (Li, K, Ca, Cu, Ni ve Pt) ile modifiye edildikten sonraki geometrilerinin, oda sıcaklığında hidrojen için adsorbent ve sensör olarak kullanılabilirliği DFT yöntemi ile çalışıldı (Kohn ve SHam, 1965). Tüm kuantum kimyasal hesaplamalar, üniversitemizin lisansına sahip olduğu Gaussian 09 yazılımı kullanarak laboratuvarımızda bulunan yüksek kapasiteli bilgisayarlar ve TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezindeki küme bilgisayarlar ile yapıldı (Frisch vd., 2013). Nanokoni yapılarının modellenmesinde, Nanotube modeller ve Gaussview 6.0 yazılımları kullanıldı. WB97XD hibrit yöntemi, DFT hesaplamaları yapmak için kullanıldı. WB97XD metodu Grimme'nin D2 dağılım modelinin bir sürümünü kullanan çok güncel bir hibrit DFT metodudur (Chai ve Gordon, 2008). Uygulanan bu yöntem, değişim ve korelasyonun etkileri ile birlikte elektron dağılımını da dikkate alan bir DFT hibrit yöntemdir. WB97XD yöntemini kullanarak hidrojen adsorpsiyon çalışması yapan Mounsef ve arkadaşları, deneysel olarak bulunan ve hesaplanan adsorpsiyon entalpi değerleri arasında 1,1 kcal/mol fark bulmuşlardır. Ayrıca, WB97XD yönteminin, küme (cluster) yaklaşımında genellikle tercih edilen yöntemlere göre en verimli yöntem olduğunu keşfetmişlerdir (Mounsef vd., 2021). Tez kapsamında yapılan tüm DFT hesaplamalarında, Cu, Ni ve Pt atomları için LANL2DZ temel kümesi ve diğer atomlar (Li, K, Ca, C, B, Al ve H) için ise 6-31G (d,p) temel kümesi tercih edildi. Tez çalışmasındaki hesaplamalarda yapı olarak cluster modeli kullanıldı. Nanotube Modeler programından elde edilen nanokoniler, yaklaşık dört halka uzunluğunda kesilerek nanokoni modelleri oluşturuldu. Bu şekilde yeterince büyük yapı seçilerek, yapıların hem halka hem de tepe bölgelerindeki hidrojen etkileşimlerinin daha doğru sonuçlar vereceği öngörüldü. Nanokoni modellerinde kesilen uçlardaki boşta kalan bağlar hidrojen atomu ile doyuruldu. Bu çalışma kapsamında, CNC, BNC ve AINC yapılarının 180°, 240° ve 300° eğim açıları üzerinde hidrojenin adsorpsiyon ve algılama özellikleri incelendi. Nanokonilerin kesilip hidrojen atomu ile doyurulduktan sonraki geometrileri Şekil 3.1'de verilmiştir.

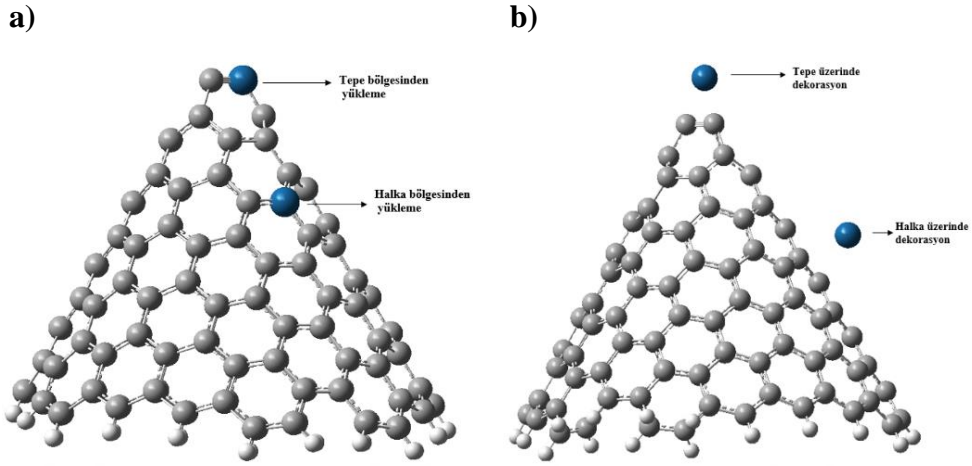
Nanokoni yapıların hidrojen molekülü ile etkileşimini artırmak için alkali/toprak alkali metal (Li, K ve Ca) ve geçiş metal (Cu, Ni ve Pt) atomları ile modifikasyon yapıldı. Yapıların tam olarak hidrojen etkileşimini tespit edilmek amacıyla, nanokoniler hem tepe kısmından hem de halka kısımlarından metaller ile modifiye edildi.



Şekil 3.1 : Tez kapsamında çalışılan nanokonik yapılar.

Modifikasyon işlemi, metallerin hem yükleme hem de dekore edilmesi şeklinde gerçekleşti. Metal yükleme modifikasyonu, Şekil 3.2a'da gösterildiği gibi, nanokonideki bir atomun modifikasyonu yapılan metal atomu ile yer değiştirmesi olayıdır. BNC ve AINC yapıları iki farklı elementten oluştuğu için, yükleme işlemi bu farklı elementler yerine yapıldı. Metal dekore modifikasyon işleminde ise metal atomları nanokonik yapılara belirli bir uzaklıkta bırakılarak modifikasyon gerçekleşti (Şekil 3.2b). Nanokoni yapılar üzerinde metal atomlarının modifikasyonun gösteren semboller Çizelge 3.1'de verilmiştir. DFT hesaplamaları yapılırken tüm atomlar serbest bırakıldı. Deneysel olarak, nanokonilerin TEM ve SEM görüntüleri incelendiğinde, nano konilerin bir yüzeyde meydana geldiği görülmektedir (Huo vd.,

2008; Shang vd., 2007). Bu nedenle, hidrojen adsorpsiyon araştırmaları için çalışılan nanokoni yapılarının dış yüzeyleri tercih edildi.



Şekil 3.2 : Nanokoni yapılar üzerinde modifikasyonu yapılan yerler; a) Yükleme noktası, b) dekore edilme noktası.

Çizelge 3.1 : Metal atomların modifikasyonunu simgeleyen indisler.

Modifikasyon kısaltması	Modifikasyon açıklaması
y	Atomların, yapının tepe kısmındaki C atomu yerine yüklendiğini simgeler
hy	Atomların, yapının halka kısmındaki C atomu yerine yüklendiğini simgeler
d	Atomların, yapının tepe kısmından dekore edildiğini simgeler
hd	Atomların, yapının halka kısmından dekore edildiğini simgeler
By	Atomların, yapının tepe kısmındaki B atomu yerine yüklendiğini simgeler
Bhy	Atomların, yapının halka kısmındaki B atomu yerine yüklendiğini simgeler
Ny	Atomların, yapının tepe kısmındaki N atomu yerine yüklendiğini simgeler
Nhy	Atomların, yapının halka kısmındaki N atomu yerine yüklendiğini simgeler
Aly	Atomların, yapının tepe kısmındaki Al atomu yerine yüklendiğini simgeler
Alhy	Atomların, yapının halka kısmındaki Al atomu yerine yüklendiğini simgeler

DFT hesaplamalarında öncelikle, yapıların Spin arpanı (SM - Spin Multiplicity) değerlerini belirlemek amacıyla, tek nokta enerji hesaplamaları (SPE - Single Point Energy) gerçekleştirildi. Farklı SM değerlerini kullanarak yapıların SPE değerleri hesaplandı. Bu hesaplamalar sonucunda, ilgili yapının en düşük enerjiye sahip olduğu SM değeri, ilgili sistem için nihai olarak Spin arpanı değeri olarak belirlendi. Daha sonra, nanokoni yapılarının denge geometrilerini (Equilibrium Geometry, EG) bulmak için DFT hesaplamaları ile optimize edilerek en uygun geometriler elde edildi. Bu geometriler elde edildikten sonra ise hidrojen molekülü, optimize edilmiş nanokoni yapılarının geometrileri üzerine yaklaştırıldı ve tekrar DFT hesabı verilerek hidrojen adsorpsiyonu için en uygun geometrilere ulaşıldı. Böylece hidrojen molekülünün nanokoni yapıların üzerinde adsorpsiyon hesabı gerçekleşmiş oldu.

Bu çalışmada, deneysel veriler ile daha uyumlu sonuçlar veren sıfır nokta enerji (ZPE-Zero Point Energy) düzeltmesi içeren enerji değerleri kullanıldı. Aynı zamanda, 298 K sıcaklık ve atmosfer basıncı koşullarında yapılan frekans hesaplamaları ile titreşim frekansı, termal enerji, termal entalpi ve Gibbs serbest enerji değerleri hesaplandı (Foresman ve Frish, 1996). Hidrojen adsorpsiyonu için bu enerji değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki denklemler kullanıldı.

$$E = E_{elektronik} + ZPE + E_{titreşim} + E_{dönme} + E_{öteleme} \quad (3.1)$$

$$H = E + RT \quad (3.2)$$

$$G = H - TS \quad (3.3)$$

Elde edilen E enerjisi, elektronik ve ZPE yanı sıra termal enerjilerin (öteleme, titreşim ve dönme) toplamını içerir. H, elektronik ve termal entalpilerin toplamını temsil eder. G, elektronik ve termal serbest enerjilerin toplamını gösterir. S ise entropiyi ifade eder ve T titreşim frekansı hesaplamalarında kullanılan sıcaklığı temsil eder. EG ile elde edilen optimize edilmiş geometrilerin IR frekans değerleri incelendi. Optimize yapıların Hessian matriksinde hayali (negatif) frekans değerlerinin olup olmadığı da değerlendirildi.

Temel küme süperpozisyon hatasının (BSSE-Basis Set Superposition Error) etkisi, WB97XD hibrit yöntemi ve 6-31G (d) temel küme ile yapılan DFT hesaplamalarında 1 kcal/mol'den daha düşük olduğu için çok sınırlıdır (Kobko ve Dannenberg, 2001; Vessaly vd., 2019). Ancak, bu çalışmada BSSE etkisini gözlemlemek amacıyla karşı denge (counterpoise) yöntemi kullanılarak kontrol hesapları yapıldı (Vileplana, 2005; Boys ve Bernardi, 1970).

Aşağıdaki denklem kullanılarak, görelî adsorpsiyon enerjisi (ΔE), adsorpsiyon entalpisi (ΔH) ve adsorpsiyon Gibbs serbest enerjisi (ΔG) değerleri hesaplandı.

$$\Delta(E/H/G) = (E/H/G)_{sistem} - [(E/H/G)_{hidrojen} + (E/H/G)_{nanokoni}] \quad (3.4)$$

Burada, $(E/H/G)_{sistem}$, nanokoni yapısının üzerine hidrojen adsorbe edilmiş yapının termal enerjisi/entalpisi/Gibbs serbest enerjisini, $(E/H/G)_{hidrojen}$ hidrojen molekülünün termal enerjisi/entalpisi/Gibbs serbest enerjisi ve $(E/H/G)_{nanokoni}$, optimize edilmiş nanokoni yapısının termal enerji/entalpi/Gibbs serbest enerji değerlerini ifade eder. Birden fazla hidrojen molekülü nanokoni yapısı üzerinde adsorplandığında, bir

hidrojen molekülü için adsorpsiyon entalpi değerleri aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak bulundu.

$$\Delta(H) = \frac{(H)_{nH_2-nanokoni} - [n \times (H)_{hidrojen} + (H)_{nanokoni}]}{n} \quad (3.5)$$

Bu eşitlikte; n, adsorpsiyonu gerçekleştiren hidrojen moleküllerinin sayısını, $H_{nH_2-nanokoni}$, n tane hidrojen molekülü adsorplandıktan sonra nanokoni yapısının toplam entalpi değerini, $H_{nanokoni}$, nanokoni yapısının entalpi değerini ve $H_{hidrojen}$ ise bir tane hidrojen molekülünün entalpi değerinin ifade etmektedir. Hidrojen depolama kapasitesi çalışılan nanokoni yapıların gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi hesabı da eşitlik 3.6 ile yapıldı.

$$\text{Depolama Kapasitesi, } H_2(\text{wt}\%) = \left[\frac{M_{H_2}}{M_{H_2} + M_{nanokoni}} \right] \times 100 \quad (3.6)$$

Burada, M_{H_2} ve $M_{nanokoni}$ terimleri, sırasıyla, adsorbe olan hidrojen moleküllerinin toplam kütlelerini ve üzerinde adsorpsiyon gerçekleşen nanokoni yapısının kütlelerini vermektedir.

HOMO ve LUMO görüntüleri ile HOMO ve LUMO enerji değerleri, popülasyon analizinin tam hesaplamaları sonucunda Gaussview 6.0 yazılımı ile elde edildi. Kimyasal sertlik, elektronegatiflik, elektrofiliklik ve kimyasal potansiyel değerleri ise nanokoni yapıların aktifliği hakkında bilgi sağlamak için aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplandı. İlgili denklemlerde; ϵ_{HOMO} , en yüksek dolu moleküler orbital enerjisini temsil ederken, ϵ_{LUMO} en düşük boş moleküler orbital enerjisini temsil eder. Bu değerleri hesaplamak için kullanılan denklemler, Koopman'ın yaklaşımına dayanmaktadır (Pearson, 1992; Pearson, 2005).

$$\text{Kımyasal Sertlik } (\eta) = \frac{I-A}{2} \quad (3.7)$$

$$\text{Kımyasal Potansiyel } (\mu) = -\frac{I+A}{2} \quad (3.8)$$

$$\text{Elektronegatiflik } (\lambda) = -\mu \quad (3.9)$$

$$\text{Elektrofilik } (\omega) = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3.10)$$

$$I \cong -\epsilon_{HOMO} \text{ ve } A \cong -\epsilon_{LUMO} \quad (3.11)$$

İyonizasyon potansiyeli (I), bir molekülden bir elektron çıkarmak için gereken en düşük enerji seviyesini gösterirken, Elektron ilgisi (A), bir molekül gaz halindeyken bir elektron eklenmesi durumunda enerjideki artışı ifade etmektedir. Kimyasal sertlik, kimyasal sistemlerin davranışını anlamak için faydalı bir kavramdır ve bir kimyasal sistemin kararlılığı ve reaktivitesi ile ilişkilidir. Kimyasal sertlik HOMO-LUMO boşluğu (E_g) bulunarak elde edilir. E_g değeri eşitlik 3.12'de verildi. Sert olan moleküller daha büyük E_g değerlerine sahiptirler ve küçük bir enerji boşluğuna sahip olan yumuşak moleküllere göre daha kararlıdır. E_g değeri büyüdükçe, elektron uyarımı için gereken enerji miktarı artar ve bu, elektronik yapının daha yüksek kararlılık düzeyine işaret eder. HOMO ile LUMO arasındaki enerji farkı küçüldüğünde ise, kimyasal reaktivite yüksek olur. Kimyasal yumuşaklık, bir molekülün kimyasal reaktivite derecesini ölçen bir özelliktir. Elektronik kimyasal potansiyel (μ), bir molekülün elektronegatifliğinin negatif değeri olarak tanımlanır. μ , elektronların denge sisteminden kaçma eğilimini tanımlamaktadır. Global elektrofiliklik indeksi (w), bir molekülün çevreden ek bir elektron yükü kazandığında enerjideki stabilizasyonu ölçmektedir (Pearson, 1986; Yang ve Parr, 1985; Asiri vd., 2016).

$$E_g = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}} \quad (3.12)$$

Yukarıdaki denklemde, HOMO-LUMO boşluğu değeri (E_g), nanomalzemelerin elektriksel iletkenliğinin belirlenmesinde önemli bir gösterge olarak kullanılır (Fellah, 2019). Aynı zamanda bu durum, elektriksel iletkenlik (σ) ile E_g arasındaki ilişkiyi gösteren aşağıdaki denklemle de analiz edilmektedir (Ahmadi vd., 2012).

$$\sigma = AT^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right) \quad (3.13)$$

Burada, k Boltzmann sabiti, T sıcaklık (K) ve A bir sabittir ($\text{elektron/m}^3\text{K}^{3/2}$). Denklem göre E_g değerindeki azalmanın elektrik iletkenliğini artırdığı görülmektedir.

Nanokoni yapıları üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan önce ve sonra NBO yük dağılımı da belirlendi. Bunun için NBO (Natural Bond Orbital) popülasyon analizinden yararlanıldı. Ayrıca, nanokonilerin elektronik sensör özelliklerini değerlendirirken, durum yoğunluğu (DOS-Density of States) grafikleri de kullanıldı. DOS grafikleri, GaussSum 3.0 programı ile oluşturuldu. Elektron yoğunluğunun yüksek olduğu bölgeler ve elektronca zengin bölgeler elektrostatik potansiyel dağılım

(ESP-Electrostatic Potential Distribution)) grafikleri ile belirlendi. ESP dağılım haritalarındaki mavi ve kırmızı renkler, Van der Waals yüzeyinin pozitif ve negatif bölgelerini gösterir. ESP haritalarındaki kırmızı-sarı-mavi-yeşil renk sırası, elektrostatik potansiyelin artış sıralamasını gösterir (Sjoberg ve Politzer, 1990; Yu vd., 2018).

İndirgenmiş Yoğunluk Gradyanı (RDG-Reduced Density Gradient) analizi, Johnson ve ekibince önerilmiştir ve bu analiz, iki farklı tür arasında meydana gelen etkileşim türünün belirlenmesine imkan tanır (Johnson vd., 2010). Bu analiz, moleküllerde kalan birçok kovalent olmayan etkileşimi incelemek için kullanılmıştır. Elektron yoğunluğu işlevi olarak yoğunluğun indirgenmiş gradyanı, Hessian matrisinin ikinci özdeğerinin işareti ile çarpılarak hesaplanır. Hessian matrisindeki en büyük özdeğerin λ_2 olduğu bilinir ve bu kritik noktanın çevresindeki yoğunluk değişikliklerini açıklamaktadır. Buna dayanarak, farklı türde kovalent olmayan etkileşimleri ayırt etmek mümkün olabilir. RDG dağılım grafiği ve RDG izoyüzeyleri oluşturmak için Multiwfn yazılımı kullanıldı (Lu ve Chen, 2012).

Nanokoni yapılar için aynı zamanda iş fonksiyonu (Φ) sensör özellikleri de incelendi. Bir maddenin adsorpsiyonu Φ değerini değiştirirse, kapı gerilimini etkileyerek elektrik sinyali verir ve bu da kimyasal tanınmaya yardım eder. İş fonksiyonu (Φ), Fermi seviyesinden bir elektronu sonsuza çıkarmak için gereken enerji miktarı olarak kabul edilir (Li vd., 2020; Liu vd., 2020).

$$\Phi = V_{el}(+\infty) - E_F \quad (3.14)$$

Burada E_F , Fermi seviyesindeki enerjidir ve $V_{el}(+\infty)$, malzemenin yüzeyinden uzakta bulunan ve sıfır olarak kabul edilen elektronun elektrostatik potansiyel enerjisidir. $V_{el}(+\infty) = 0$ varsayarsak, $\Phi = -E_F$ yazılabilir (Li vd., 2020; Liu vd., 2020). Fermi enerji seviyesi şu şekilde hesaplanabilir:

$$E_F = E_{HOMO} + \left(\frac{E_g}{2}\right) = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (3.15)$$

Adsorplanmış hidrojen moleküllerinin desorpsiyon sıcaklığını belirlemek, tekrar tekrar kullanılabilen bir hidrojen depolama ortamı oluşturmak için kritik bir faktördür. Hidrojenin nanokoni yapıları üzerindeki desorpsiyon sıcaklığını (T_d) belirlemek için Van't Hoff denklemi kullanıldı. Van't Hoff denklemi aşağıda verilmiştir (Sathe vd., 2021).

$$T_d = \left(\frac{E_{ads}}{K_B} \right) \left(\frac{\Delta S}{R} - \ln p \right)^{-1} \quad (3.16)$$

Van't Hoff denkleminde, E_{ads} hesaplanmış hidrojen adsorpsiyon enerjisini temsil ederken, K_B ve R sırasıyla Boltzmann ve gaz sabitlerini ifade eder. Denge basıncı (p), 1 ile 5 atm aralığında 0,5 atm artışla alınırken, ΔS , hidrojenin gaz halinden sıvı haline geçişindeki entropi değişimini temsil eder ($75,44 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) (Lide ve Frederikse, 1995).

Bu çalışmada kullanılan teorik hesaplamalarda yakınsama kriterleri şunlardır: kök-ortalama-kare (rms) yer değiştirmenin gradyanları için 12×10^{-4} radian, maksimum yer değiştirmesi için 18×10^{-4} bohr, rms kuvvet için 3×10^{-4} hartree/radian ve maksimum kuvvet için 45×10^{-5} hartree/bohr. Ayrıca, yoğunluk matrisindeki RMS değişikliği için SCF yakınsama kriteri 1×10^{-8} ve yoğunluk matrisindeki maksimum değişiklik için 1×10^{-6} 'dır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

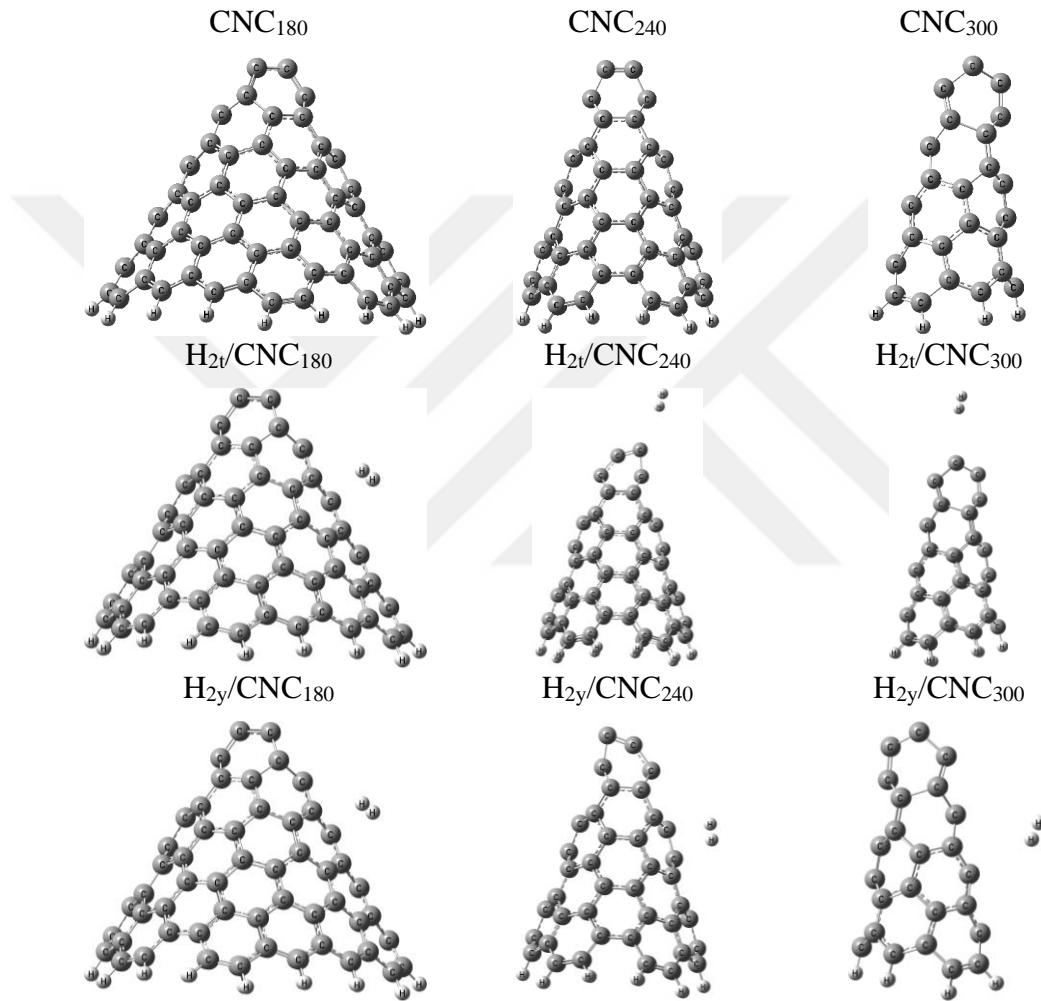
Bu tez çalışmasında, CNC, BNC ve AINC nanokonilerin hidrojen adsorpsiyon ve sensör özellikleri incelendi. Nanokoni yapıları üzerinde hidrojen molekülünün etkileşimleri üç farklı eğilim açısında gerçekleştirildi. Ayrıca, yüksek hidrojen etkileşimine sahip olan nanokoni yapıların gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri belirlendi.

4.1 Karbon Nanokoniler

CNC 180°, 240° ve 300° eğilim açılı yapıların saf hallerinin spin değerlerinin belirlenmesi için ilk başta SPE hesapları yapıldı. En düşük spin değerinden başlayarak, farklı spin değerlerinde SPE hesaplamaları yapıldı ve en düşük enerjiye sahip olan yapı nihai spin değeri olarak belirlendi. CNC₁₈₀, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapılarının spin değerleri sırasıyla singlet, triplet ve quintet olarak bulundu. CNC yapıların denge geometrilerini elde etmek için optimizasyon hesaplamaları yapıldı. Elde edilen CNC yapıların geometrileri Şekil 4.1'de verilmiştir. Optimize edilen CNC₁₈₀, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapıların bağ uzunlukları 1,36-1,44 Å, 1,23-1,53 Å ve 1,36-1,49 Å aralığındadır. Bu sonuçlar, Shoyama ve ark., tarafından bulunan CNC'nin (1,422 ± 0,030 Å) ortalama C-C bağ uzunluğu değerleri ile iyi bir uyum içindedir (Shoyama ve Würthner, 2019). Ayrıca optimize yapıların IR frekans değerlerinde, negatif frekans gözlemlenmemiştir. Optimize yapılarda negatif frekans olmaması ve bağ uzunluklarının daha önceki çalışmalar ile uyumlu olması CNC yapıların stabil olduğunu göstermektedir. Daha sonra saf CNC yapıların üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Adsorpsiyondan sonra elde edilen nihai geometriler Şekil 4.1'de sunuldu. Sensör özellikleri ve adsorpsiyon enerjileri ile ilgili veriler Çizelge 4.1'de verilmektedir. Bu çizelgede, H_{2t} ve H_{2h} hidrojen molekülünün CNC yapılar üzerinde tepeden ve halkadan adsorpsiyonunu simgelemektedir. E_g değerlerinde ve Φ değerlerinde önemli bir azalmanın gerçekleşmemesi, CNC yapıların saf hallerinin sensör özelliği taşımadığını göstermektedir. Adsorpsiyon enerji değerleri incelendiğinde ise CNC₂₄₀ yapısının hidrojeni adsorplama kabiliyetine sahip olduğu

görülmektedir. Ancak, bu yapılar için hesaplanan hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri, etkili bir adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi için gereken değerlerden (-19,3 ile -67,5 kJ/mol) daha yüksektir (Shajahan vd., 2022).

CNC yapıların zayıf olan hidrojen adsorbent ve sensör özelliklerinin geliştirilmesi için yapının modifikasyonu en etkili yöntemlerden biridir. Bu nedenle, CNC yapılarının hidrojen etkileşimini artırmak için alkali/toprak alkali ve geçiş metalleri (Li, K, Ca, Cu, Ni ve Pt) ile yükleme ve dekorasyon yöntemleri ile modifikasyon yapılmıştır.



Şekil 4.1 : Optimize edilmiş CNC yapılar ve hidrojen adsorpsiyonundan sonra elde edilen yapılar.

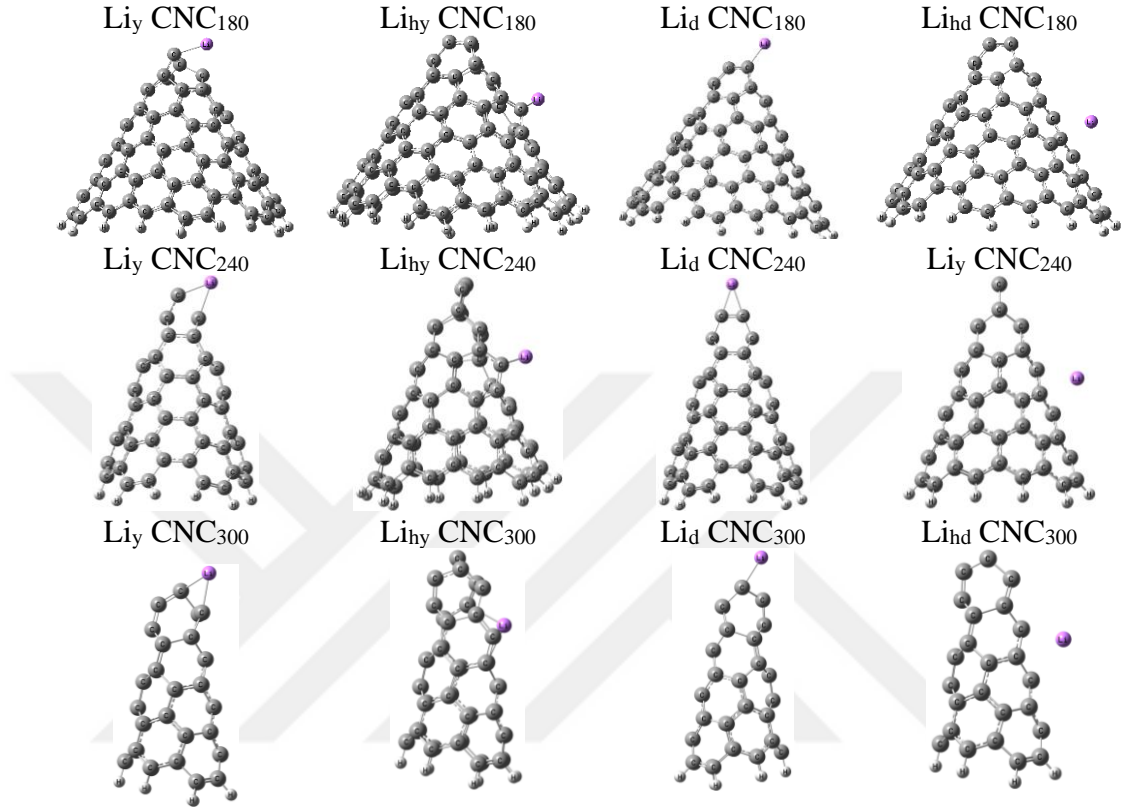
4.1.1 Lityum atomu ile modifikasyon

CNC₁₈₀, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapılarına yükleme ve dekore etme ile Li atomu modifikasyonu yapıldı. Bu modifikasyon işlemi CNC yapıların tepe ve halka bölgelerinden yapıldı.

Çizelge 4.1 : CNC yapıların saf hallerinin hidrojen için sensör ve adsorpsiyon enerji değerleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ		Adsorpsiyon Enerjileri (kJ/mol)			
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	ΔE	ΔH	ΔG	
CNC ₁₈₀	-572,7	-	-156,9	-	415,9	-	364,6	-	-	-	-	-	-	-
H _{2v} /CNC ₁₈₀	-572,7	-	-157,9	-	414,7	-	365,3	-	0,2	-	-0,5	-3,0	21,6	
H _{2h} /CNC ₁₈₀	-572,7	-	-157,4	-	415,2	-	365,0	-	0,1	-	1,7	-0,7	24,1	
CNC ₂₄₀	-550,2	-622,4	-198,1	-305,9	352,1	316,5	374,1	464,2	-	-	-	-	-	-
H _{2v} /CNC ₂₄₀	-612,1	-609,7	-172,7	-206,1	439,4	403,6	392,4	462,7	4,9	-0,3	-5,6	-8,0	11,7	
H _{2h} /CNC ₂₄₀	-610,9	-608,6	-170,7	-202,1	440,2	406,5	390,8	405,3	4,4	8,3	-8,0	10,5	14,2	
CNC ₃₀₀	-657,1	-691,7	-144,0	-193,5	513,1	498,2	400,5	442,6	-	-	-	-	-	-
H _{2v} /CNC ₃₀₀	-658,2	-693,2	-146,0	-195,2	512,3	498,0	402,1	444,2	0,4	0,4	4,5	2,1	18,9	
H _{2h} /CNC ₃₀₀	-657,4	-692,1	-144,3	-194,4	513,1	497,7	400,6	400,8	0,1	0,1	2,8	0,4	23,1	

Yapıların ilk başta SPE hesapları yapılarak spin değerleri belirlendi. Daha sonra optimizasyon hesapları yapılarak denge geometrilerine ulaşıldı. Li atomu ile modifiye edilmiş CNC₁₈₀, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapıların denge geometrileri Şekil 4.2’de gösterilmektedir.

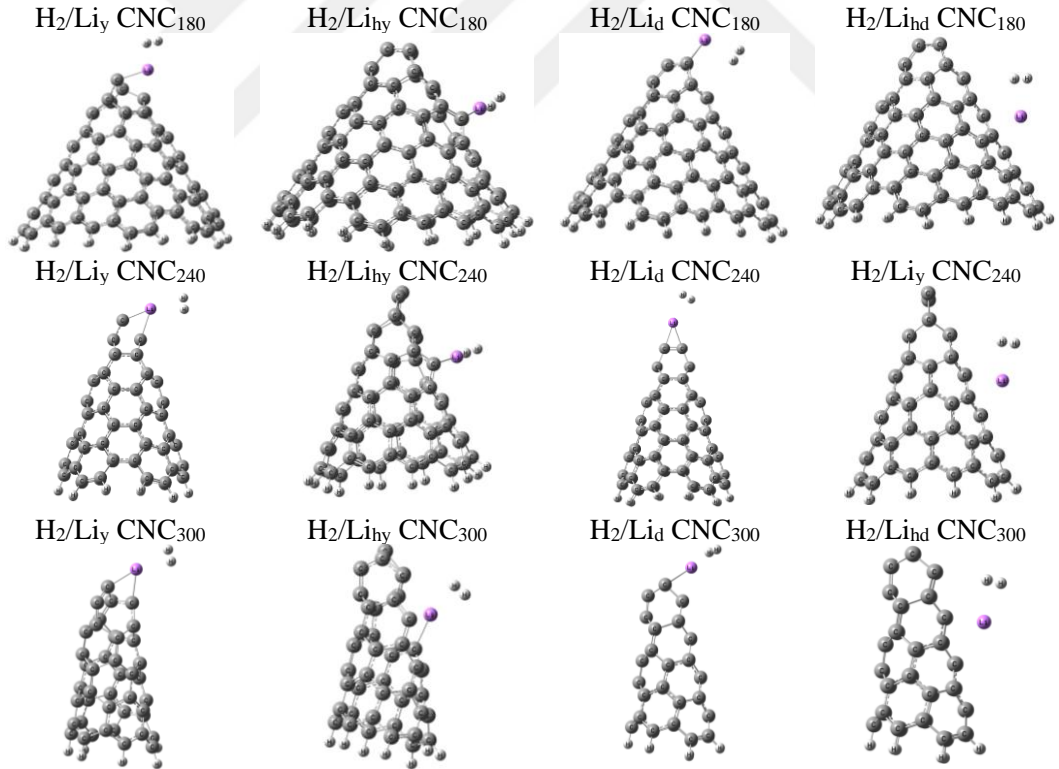


Şekil 4.2 : Li modifiye edilmiş CNC yapılar.

Li modifiye edilmiş optimize CNC yapıların Li-C bağ uzunlukları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Daha önceki çalışmalarda Li-C bağ uzunlukları 2,01 Å ve 2,02 Å olarak rapor edilmiştir (Kessar vd., 2008; Lu vd., 2015). CNC yapıların Li-C bağ uzunluklarının önceki çalışmalar ile uyumu dikkat çekicidir. Ayrıca, optimize yapıların IR frekansları incelendiğinde negatif frekans değerlerine rastlanılmadı. Bu sonuçlar, Li modifiye edilmiş CNC yapıların doğru ve kararlı olduğunu göstermektedir. Li modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Li modifiye edilmiş yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Adsorpsiyon enerji değerleri incelendiğinde, bütün yapılarda entalpi değerleri 0,9 kJ/mol’den küçük olduğu için Li modifiye edilmiş CNC’lerin hidrojen adsorbenti olabileceği görülmektedir (Perry, 1997).

Çizelge 4.2 : Li ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Li-CNC	H ₂ /Li-CNC	Li-CNC	H ₂ /Li-CNC	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
	Li-C	Li-H	Li	H ₂					
Li _y CNC ₁₈₀	2,03	2,03	2,17	0,354	0,286	0,070	-4,6	-7,1	15,8
Li _{hy} CNC ₁₈₀	2,03	2,03	2,17	0,825	0,755	0,033	-8,5	-11,0	12,7
Li _d CNC ₁₈₀	1,99, 2,01	2,00, 2,01	2,19	0,383	0,315	0,060	-8,6	-11,1	16,2
Li _{hd} CNC ₁₈₀	2,29	2,28	2,21	0,928	0,875	0,028	-13,2	-15,6	10,4
Li _y CNC ₂₄₀	2,09, 1,94	2,09, 1,94	2,17	0,326	0,253	0,070	-4,9	-7,4	16,9
Li _{hy} CNC ₂₄₀	2,03	2,03	2,18	0,847	0,777	0,030	-7,2	-9,7	18,4
Li _d CNC ₂₄₀	2,03, 2,03	2,03, 2,04	2,19	0,385	0,308	0,076	-5,0	-4,5	16,2
Li _{hd} CNC ₂₄₀	2,28	2,26	2,21	0,916	0,863	0,020			
Li _y CNC ₃₀₀	2,01, 2,06	2,01, 2,06	2,17	0,850	0,782	0,024	-4,0	-6,5	17,3
Li _{hy} CNC ₃₀₀	2,03, 2,12	2,02, 2,12	2,19	0,770	0,680	0,038	-6,9	-9,4	19,7
Li _d CNC ₃₀₀	2,09, 2,09	2,09, 2,10	2,19	0,852	0,775	0,031	-5,0	-7,5	15,8
Li _{hd} CNC ₃₀₀	2,19	2,18	2,19	0,894	0,845	0,022	-11,9	-14,4	11,5



Şekil 4.3 : Hidrojen adsorplanmış Li modifiye edilmiş CNC yapılar.

Yapıların halka kısımlarından Li atomunun dekorasyonunda en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Ancak bu yapılar için elde edilen hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri, etkili bir adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri için gerekli olan değerlerden (-19,3 ile

-67,5 kJ/mol aralığı) daha büyüktür (Shajahan vd., 2022). Adsorpsiyon işlemlerinden sonra Li-C bağ uzunluklarında çok az değişimlerin olması da yüksek adsorpsiyon etkileşimi olmadığını desteklemektedir. Yük dağılımları incelendiğinde ise metal atomunda yük azalırken hidrojen molekülünde artmıştır. Bu durum, yük transferinin hidrojenenden metale doğru olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin de sıfırdan büyük olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşemeyeceğini göstermektedir.

Çizelge 4.3, elektronik ve iş fonksiyonu sensörlerinin özelliklerini gösteren verileri içermektedir. Çizelge 4.3’de, Li modifiye edilmiş CNC yapıların optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edildikten sonraki hallerinin E_g değerleri ve E_g değerlerindeki değişimler verildi. ΔE_g değerleri incelendiğinde $Li_{hy} CNC_{180}$ yapısında -27,7 kJ/mol’lük bir azalma görülmektedir. Bu azalma, $Li_{hy} CNC_{180}$ yapısının hidrojen için elektronik sensör kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yapılarda ise önemli bir azalma gerçekleşmemiştir. Φ değerlerine bakıldığında ise $Li_{hy} CNC_{180}$ yapısı dışındaki diğer yapılarda ciddi bir değişim görülmemiştir. $Li_{hy} CNC_{180}$ yapısının ise adsorpsiyondan sonra %-7,3’lük bir değişim göstermesi bu yapının Φ sensör özelliği gösterebileceğini ifade etmektedir.

HOMO-LUMO değerlerinden yararlanılarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri hesaplanmış ve bu değerlerde Çizelge 4.4’te listelenmiştir. $Li_{hy} CNC_{180}$ yapısının η , μ , χ ve ω değerlerinde önemli değişimler gözlenmesi, bu yapının sensör özellikleri taşıdığını doğrulamaktadır. Ayrıca diğer yapılarda ise ciddi miktarda değişimler olmaması bu yapıların zayıf adsorpsiyon etkileşimleri ile açıklanabilir.

Adsorpsiyondan sonra yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri ile değerlendirildi. Şekil 4.4’te, $Li_{hy} CNC_{180}$ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrası olan DOS görselleri verilmektedir. Adsorpsiyondan sonra gerçekleşen E_g değerindeki azalma, DOS görüntülerinde orbitallerin sola doğru hafif kaymasıyla görülmektedir. Ayrıca Ekler kısmında Şekil A.1’de diğer Li modifiye edilmiş CNC yapılar için de DOS grafikleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra DOS grafiklerinde belirgin bir değişim olmaması, bu yapıların sensör özelliğine sahip olmadıklarını desteklemektedir. $Li_{hy} CNC_{180}$ yapısının optimize ve hidrojen adsorplandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.5’te sunulmaktadır.

Çizelge 4.3 : Li ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _y CNC ₁₈₀	-530,2	-552,2	-130,7	-207,1	399,5	345,1			-330,4	-379,6	330,4	379,65		
H ₂ /Li _y CNC ₁₈₀	-528,8	-550,8	-129,4	-205,6	399,3	345,2	-0,2	0,1	-329,1	-378,2	329,1	378,27	-0,4	-0,4
Li _{hy} CNC ₁₈₀	-559,6	-558,4	-152,1	-234,9	407,5	323,4			-355,8	-396,7	355,8	396,7		
H ₂ /Li _{hy} CNC ₁₈₀	-519,7	-550,2	-139,9	-194,0	379,8	356,2	-27,7	32,8	-329,8	-372,1	329,8	372,1	-7,3	-6,2
Li _d CNC ₁₈₀	-519,6	-549,3	-139,7	-157,9	379,9	355,4			-329,6	-371,6	329,6	371,6		
H ₂ /Li _d CNC ₁₈₀	-519,7	-550,2	-139,8	-157,1	379,8	356,2	0,1	0,8	-329,8	-372,1	329,8	372,1	0,1	0,1
Li _{hd} CNC ₁₈₀	-489,2	-530,8	-133,3	-124,1	355,9	406,7			-311,2	-327,4	311,2	327,4	-0,1	0,0
H ₂ /Li _{hd} CNC ₁₈₀	-489,7	-531,1	-132,5	-123,8	357,2	407,3	1,3	0,6	-311,1	-327,4	311,1	327,4		
Li _y CNC ₂₄₀	-585,3	-585,6	-136,9	-134,9	448,4	450,7			-361,2	-360,3	361,2	360,3	-0,2	-0,2
H ₂ /Li _y CNC ₂₄₀	-584,8	-585,1	-136,2	-134,2	448,6	450,9	0,2	0,2	-360,5	-359,6	360,5	359,6		
Li _{hy} CNC ₂₄₀	-605,1	-625,1	-146,0	-224,6	459,0	400,4			-375,6	-424,8	375,6	424,8		
H ₂ /Li _{hy} CNC ₂₄₀	-604,0	623,7	-144,7	-224,4	459,3	399,3	0,3	-1,1	-374,3	-424,1	374,3	424,1	-0,3	-0,1
Li _d CNC ₂₄₀	-573,5	-572,2	-116,7	-140,0	456,8	432,1			-345,1	-356,1	345,1	356,1		
H ₂ /Li _d CNC ₂₄₀	-572,2	-570,8	-114,8	-138,1	457,3	432,6	0,5	0,5	-343,5	-354,5	343,5	354,5	-0,5	-0,4
Li _{hd} CNC ₂₄₀	-544,5	-587,9	-116,2	-138,2	428,3	449,7			-330,3	-363,1	330,3	363,1		
H ₂ /Li _{hd} CNC ₂₄₀	-541,9	-588,5	-116,1	-147,9	425,8	440,6	-2,5	-9,1	-328,9	-368,2	328,9	368,2	-0,4	1,4

Çizelge 4.3 (devam) : Li ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

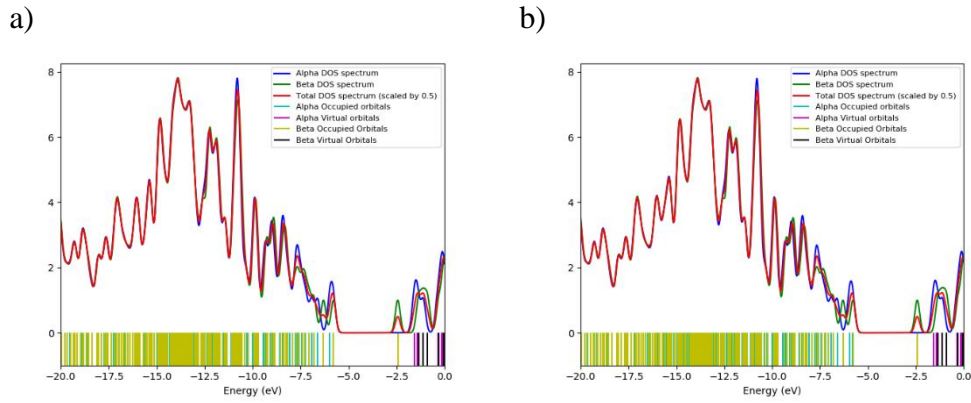
MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _y CNC ₃₀₀	-618,7	-641,9	-93,5	-144,8	525,2	497,2	0,4	0,2	-356,1	-393,4	356,1	393,4	-0,4	-0,4
H ₂ /Li _y CNC ₃₀₀	-617,2	-640,6	-91,7	-143,2	525,5	497,4			-354,5	-391,9	354,5	391,9		
Li _{hy} CNC ₃₀₀	-665,9	-710,6	-156,2	-194,3	509,7	516,4	0,9	0,6	-411,1	-452,4	411,1	452,4	-0,5	-0,4
H ₂ /Li _{hy} CNC ₃₀₀	-664,5	-709,1	-153,8	-192,1	510,6	517,0			-409,1	-450,6	409,1	450,6		
Li _d CNC ₃₀₀	-623,4	-637,3	-91,7	-151,9	531,7	485,4	1,6	0,4	-357,6	-394,6	357,6	394,6	-0,9	-0,6
H ₂ /Li _d CNC ₃₀₀	-621,1	-634,9	-87,8	-149,1	533,3	485,8			-354,5	-392,0	354,5	392,0		
Li _{hd} CNC ₃₀₀	-602,7	-640,4	-75,1	-161,6	527,6	478,8	3,7	2,6	-338,9	-400,9	338,9	400,9	0,2	-0,1
H ₂ /Li _{hd} CNC ₃₀₀	-605,1	-640,3	-73,8	-158,9	531,3	481,4			-399,6	-399,6	399,6	399,6		

Çizelge 4.4 : Li ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _y CNC ₁₈₀	199,8	-330,5	-330,5	-379,6	330,5	379,6	273,3	417,6
H ₂ /Li _y CNC ₁₈₀	199,7	-330,5	-329,1	-378,3	329,1	378,3	271,3	414,5
Li _{hy} CNC ₁₈₀	203,8	161,7	-355,8	-396,7	355,8	396,7	310,7	486,6
H ₂ /Li _{hy} CNC ₁₈₀	189,9	178,1	-329,8	-372,1	329,8	372,1	286,3	388,7
Li _d CNC ₁₈₀	190,0	177,7	-329,7	-371,7	329,7	371,7	286,1	388,7
H ₂ /Li _d CNC ₁₈₀	189,9	178,1	-329,8	-372,1	329,8	372,1	286,4	388,7
Li _{hd} CNC ₁₈₀	178,0	203,3	-311,2	-327,4	311,2	327,4	272,2	263,6
H ₂ /Li _{hd} CNC ₁₈₀	178,6	203,7	-311,1	-327,4	311,1	327,4	270,9	263,2
Li _y CNC ₂₄₀	224,2	225,4	-361,2	-360,3	361,2	360,3	290,9	288,0
H ₂ /Li _y CNC ₂₄₀	224,3	225,4	-360,5	-359,6	360,5	359,6	289,7	286,8
Li _{hy} CNC ₂₄₀	229,5	200,2	-375,6	-424,8	375,6	424,8	307,3	450,8
H ₂ /Li _{hy} CNC ₂₄₀	229,6	199,6	-374,3	-424,1	374,3	424,1	305,1	450,4
Li _d CNC ₂₄₀	228,4	216,1	-345,2	-356,1	345,2	356,1	260,8	293,5
H ₂ /Li _d CNC ₂₄₀	228,7	216,3	-343,5	-354,5	343,5	354,5	258,1	290,5
Li _{hd} CNC ₂₄₀	214,1	224,9	-330,3	-363,1	330,3	363,1	254,8	293,1
H ₂ /Li _{hd} CNC ₂₄₀	212,9	220,3	-329,0	-368,2	329,0	368,2	254,2	307,6

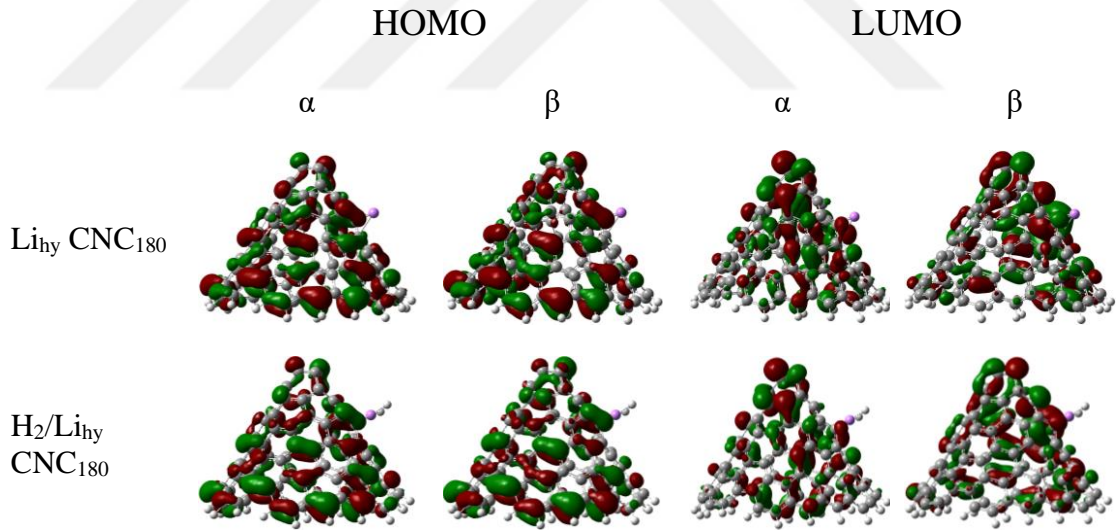
Çizelge 4.4 (devam) : Li ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _y CNC ₃₀₀	262,6	248,6	-356,1	-393,4	356,1	393,4	241,4	311,2
H ₂ /Li _y CNC ₃₀₀	262,8	248,7	-354,5	-391,9	354,5	391,9	239,1	308,8
Li _{hy} CNC ₃₀₀	254,8	258,2	-411,1	-452,4	411,1	452,4	331,6	396,4
H ₂ /Li _{hy} CNC ₃₀₀	255,3	258,5	-409,1	-450,6	409,1	450,6	327,8	392,7
Li _d CNC ₃₀₀	265,8	242,7	-357,6	-394,6	357,6	394,6	240,5	320,7
H ₂ /Li _d CNC ₃₀₀	266,6	242,9	-354,5	-392,0	354,5	392,0	235,6	316,3
Li _{hd} CNC ₃₀₀	263,8	239,4	-338,9	-400,9	338,9	400,9	217,7	335,8
H ₂ /Li _{hd} CNC ₃₀₀	265,6	240,7	-339,5	-399,6	339,5	399,6	216,9	331,7



Şekil 4.4 : DOS görüntüleri; a) $\text{Li}_{\text{hy}} \text{CNC}_{180}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Li}_{\text{hy}} \text{CNC}_{180}$ yapıları.

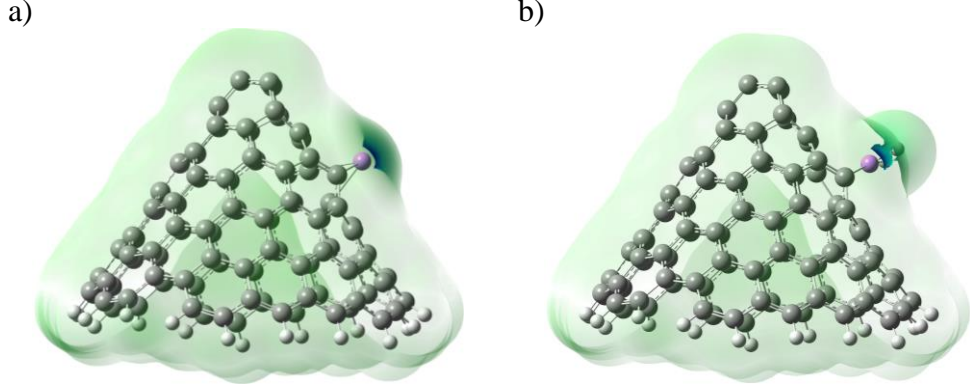
Adsorpsiyondan sonra yük transferlerinin düşük olmasından dolayı HOMO-LUMO görüntülerinde çok fazla değişiklik görülmemektedir. Ekler kısmında Şekil A.2’de diğer Li modifiye edilmiş CNC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra HOMO-LUMO görüntülerinde belirgin bir değişim gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.5 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) $\text{Li}_{\text{hy}} \text{CNC}_{180}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Li}_{\text{hy}} \text{CNC}_{180}$ yapıları.

Şekil 4.6’da, optimize edilmiş $\text{Li}_{\text{hy}} \text{CNC}_{180}$ yapısındaki pozitif bölgeler, Li yüklenmiş bölgede yoğunlaşmıştır. Hidrojen etkileşimi sonrasında, nanokonideki mavi bölgelerin daha da artması, elektrostatik potansiyelde bir artışı göstermektedir. Ekler kısmında Şekil A.3’de diğer Li modifiye edilmiş CNC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Optimize edilmiş yapılarda Li atomunun bulunduğu bölge pozitif iken,

adsorpsiyondan sonra bu bölgeler ya aynı kalmış ya da nötr hale gelmiştir. Bu durum da yapıların zayıf hidrojen etkileşimi göstermeleri ile de uyumludur.



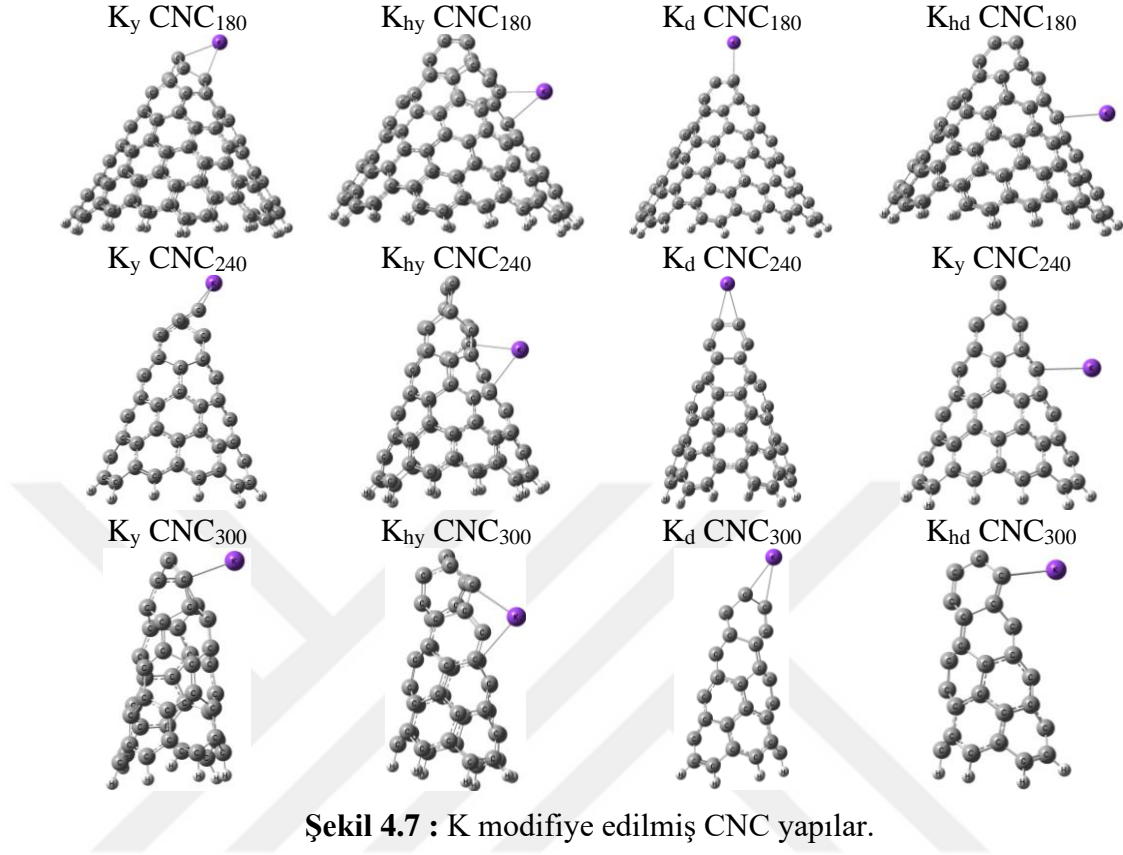
4.1.2 Potasyum atomu ile modifikasyon

K atomunun CNC₁₈₀, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapılarına, yükleme ve dekore etme yöntemleri ile modifikasyonu yapıldı. Modifikasyon CNC yapıların tepe ve halka kısımlarından gerçekleştirildi. İlk olarak, yapıların en düşük enerji yapılarını bulmak için SPE hesapları yapıldı ve bu hesaplar sonucunda spin değerleri belirlendi. Daha sonra optimizasyon hesapları ile denge geometrilerine ulaşıldı. K modifiye edilmiş CNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.7’de gösterilmektedir.

K modifiye edilmiş CNC yapılarının K-C bağ uzunlukları, Çizelge 4.5’te sunulmuştur. K yüklenmiş fullerene yapısında, K-C bağ uzunlukları 2,98 Å ve 2,81 Å olarak bildirilmiştir (Das vd., 2021). Bu, CNC yapılarının K-C bağ uzunluklarının önceki çalışmalarla uyumlu olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, optimize edilmiş yapıların IR frekanslarına yönelik yapılan incelemelerde negatif frekans değerleri tespit edilmemiştir. Bu sonuçlar, K modifiye edilmiş CNC yapılarının doğru ve kararlı olduğunu göstermektedir.

K modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Bu yapıların optimize geometrileri Şekil 4.8’de verilmektedir. K modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyon enerjileri incelendiğinde, K atomunun tepeden dekore edildiği CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapıları dışında diğer yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilirler. Ancak adsorpsiyon ve desorpsiyon için istenilen enerji değerlerini sağlayan bir yapı bulunmamaktadır. Bu durum da, saf CNC yapılarına K

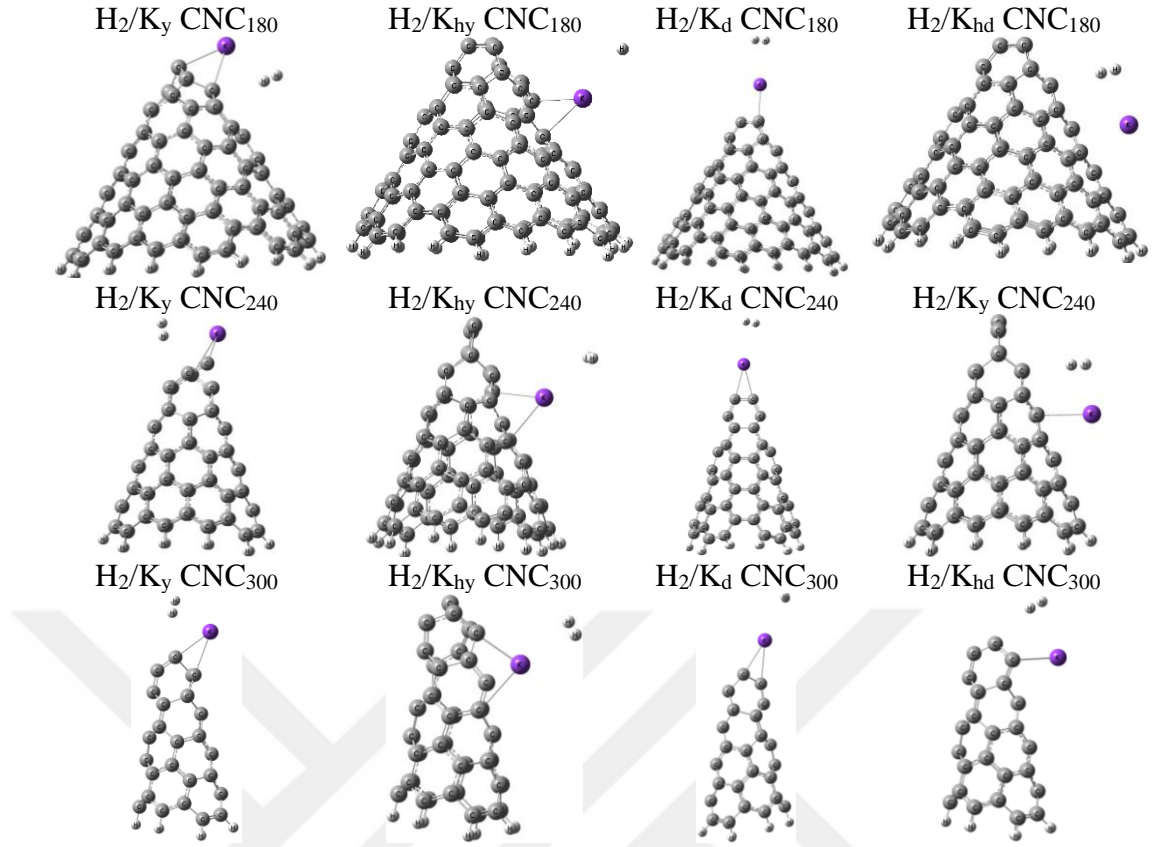
atomu modifiye edildiği zaman hidrojen etkileşiminin çok fazla artmadığını göstermektedir.



Şekil 4.7 : K modifiye edilmiş CNC yapılar.

Çizelge 4.5 : K ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	K-C	H ₂ /K-CNC	K-H	K	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
K _y CNC ₁₈₀	2,74, 2,91	2,75, 2,91	3,10	0,723	0,718	0,003	-1,7	-4,2	21,5
K _{hy} CNC ₁₈₀	2,81, 2,95	2,81, 2,95	3,20	0,944	0,928	0,007	1,3	-1,1	25,0
K _d CNC ₁₈₀	2,66, 2,67	2,86, 2,86	3,20	0,777	0,754	0,021	-5,0	-7,5	26,0
K _{hd} CNC ₁₈₀	2,97	3,01	3,10	0,977	0,967	0	-3,9	-6,4	20,2
K _y CNC ₂₄₀	2,75, 2,90	2,76, 2,87	3,11	0,925	0,910	0	-0,5	-3,0	22,6
K _{hy} CNC ₂₄₀	2,80, 2,90	2,84, 2,93	3,18	0,941	0,920	0,007	3,2	0,8	25,4
K _d CNC ₂₄₀	2,70, 2,70	2,70, 2,70	3,20	0,958	0,949	0,002	3,6	1,1	23,1
K _{hd} CNC ₂₄₀	2,92, 2,92	2,92, 3,13	3,00	0,968	0,960	-0,003	2,1	-0,2	23,0
K _y CNC ₃₀₀	2,85, 2,88	2,71, 2,75	2,93	0,934	0,949	-0,011	-1,5	-3,1	22,7
K _{hy} CNC ₃₀₀	2,85, 2,94	2,85, 2,94	2,93	0,896	0,870	0,009	3,0	0,5	18,5
K _d CNC ₃₀₀	2,75, 2,88	2,75, 2,88	3,23	0,948	0,935	0,003	3,6	1,2	22,5
K _{hd} CNC ₃₀₀	2,85, 2,85	2,85, 2,85	3,13	0,904	0,894	0,001	-1,9	-4,4	18,8



Şekil 4.8 : Hidrojen adsorplanmış K modifiye edilmiş CNC yapılar.

Hidrojenin adsorpsiyonundan sonra bağ uzunlukları neredeyse hiç değişmemiştir ve yük transferi çok azdır. Bu sonuçlar da, düşük adsorpsiyon etkileşimini açıklamaktadır. Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin de sıfırdan büyük olması, adsorbent kabiliyetine sahip yapılarda adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmeyeceğini göstermektedir.

Elektronik ve iş fonksiyonu sensör özelliklerini gösteren veriler Çizelge 4.6'da verilmiştir. K_y CNC₃₀₀ yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan sonra 10,4 kJ/mol'lük bir azalma meydana gelmiştir. Bu azalma, K_y CNC₃₀₀ yapısının hidrojen için elektronik sensör yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yapılar için ise önemli bir E_g değişikliği gözlenmemiştir. Φ değerlerine bakıldığında ise, K_y CNC₃₀₀ yapısı dışındaki diğer yapılarda önemli bir değişim görülmemiştir. Bu yapının adsorpsiyondan sonra %-6,1'lük bir değişim göstermesi bu yapının Φ sensör özelliği taşıdığını göstermektedir.

Kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri HOMO-LUMO değerlerinden yararlanılarak hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.7'de listelenmiştir.

Çizelge 4.6 : K ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
K _y CNC ₁₈₀	-504,5	-528,3	-113,3	-183,5	391,7	344,8			-309,1	-355,9	309,1	355,9		
H ₂ /K _y CNC ₁₈₀	-505,7	-528,8	-114,0	-184,2	391,7	344,6	0,0	-0,2	-309,8	-356,5	309,8	356,5	0,2	0,2
K _{hy} CNC ₁₈₀	-535,0	-541,1	-147,0	-135,2	388,0	405,8			-341,0	-338,2	341,0	338,2		
H ₂ /K _{hy} CNC ₁₈₀	-534,6	-540,5	-146,5	-134,7	388,1	405,8	0,1	0,0	-340,5	-337,6	340,5	337,6	-0,1	-0,2
K _d CNC ₁₈₀	-484,0	-517,3	-119,2	-128,2	364,8	389,1			-301,6	-322,8	301,6	322,8		
H ₂ /K _d CNC ₁₈₀	-484,4	-516,8	-119,2	-127,0	364,2	389,8			-301,3	-321,9	301,3	321,9		
K _{hd} CNC ₁₈₀	-467,2	-514,7	-118,2	-105,4	349,0	409,3			-292,7	-310,0	292,7	310,0		
H ₂ /K _{hd} CNC ₁₈₀	-469,3	-516,3	-119,2	-107,1	350,1	409,2	1,1	-0,1	-294,2	-311,7	294,2	311,7	0,5	0,5
K _y CNC ₂₄₀	-561,6	-561,3	-118,2	-108,0	443,4	453,3			-339,9	-334,6	339,9	334,6		
H ₂ /K _y CNC ₂₄₀	-561,4	-561,3	-120,4	-109,2	441,2	452,1			-341,0	-335,3	341,0	335,3		
K _{hy} CNC ₂₄₀	-566,8	-574,7	-116,4	-133,4	450,4	441,2			-341,6	-354,1	341,6	354,1		
H ₂ /K _{hy} CNC ₂₄₀	-567,3	-574,7	-119,4	-134,4	448,0	440,3	-2,4	-0,9	-343,4	-354,6	343,4	354,6	0,5	0,2
K _d CNC ₂₄₀	-542,4	-540,5	-69,3	-114,6	473,2	425,9			-305,9	-327,6	305,9	327,6		
H ₂ /K _d CNC ₂₄₀	-542,1	-540,1	-57,3	-114,2	484,8	425,9	11,6	0,1	-299,7	-327,1	299,7	327,1	-2,0	-0,1
K _{hd} CNC ₂₄₀	-542,6	-568,3	-91,9	-103,5	450,7	464,8			-317,3	-336,0	317,3	336,0		
H ₂ /K _{hd} CNC ₂₄₀	-535,5	-580,7	-101,6	-103,9	433,9	476,8	-16,8	12,0	-318,5	-342,3	318,5	342,3	0,4	1,9

Çizelge 4.6 (devam) : K ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
K _y CNC ₃₀₀	-599,3	-606,9	-74,3	-126,4	525,0	480,6	-10,4	13,8	-336,8	-366,6	336,8	366,6	-6,1	-2,5
H ₂ /K _y CNC ₃₀₀	-573,7	-604,8	-59,1	-110,4	514,6	494,3			-316,4	-357,6	316,4	357,6		
K _{hy} CNC ₃₀₀	-635,1	-651,7	-115,9	-159,8	519,2	491,9	0,0	-0,3	-375,5	-405,8	375,5	405,8	-0,1	-0,2
H ₂ /K _{hy} CNC ₃₀₀	-634,5	-650,7	-115,3	-159,2	519,2	491,5			-374,9	-404,9	374,9	404,9		
K _d CNC ₃₀₀	-584,8	-596,2	-44,8	-112,4	539,9	483,7	0,9	0,0	-314,8	-354,3	314,8	354,3	-0,3	-0,1
H ₂ /K _d CNC ₃₀₀	-584,3	-595,6	-43,5	-111,9	540,8	483,7			-313,9	-353,8	313,9	353,8		
K _{hd} CNC ₃₀₀	-615,2	-609,2	-66,4	-138,7	548,8	471,0	0,0	0,1	-340,8	-374,2	340,8	374,2	0,2	0,2
H ₂ /K _{hd} CNC ₃₀₀	-615,8	-610,7	-67,0	-139,5	548,8	471,2			-341,4	-375,1	341,4	375,1		

Çizelge 4.7 : K ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

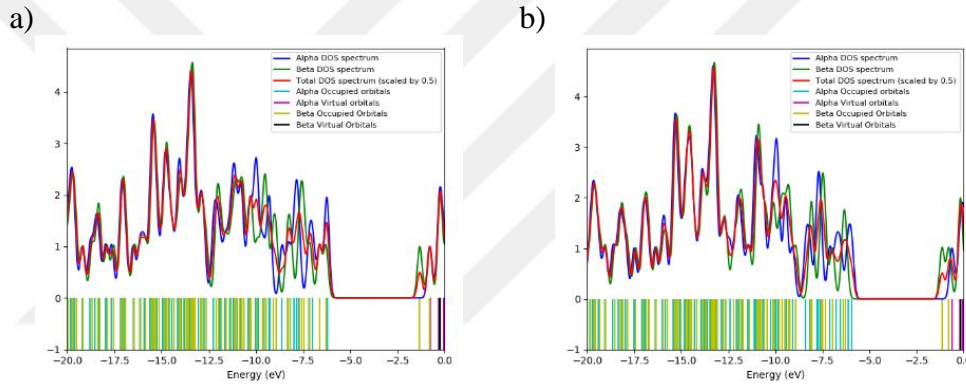
MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
K _y CNC ₁₈₀	195,9	172,4	-309,1	-355,9	309,1	355,9	243,9	367,4
H ₂ /K _y CNC ₁₈₀	195,8	191,6	-309,8	-352,1	309,8	352,1	245,1	323,6
K _{hy} CNC ₁₈₀	194,0	202,9	-341,0	-338,2	341,0	338,2	299,6	281,8
H ₂ /K _{hy} CNC ₁₈₀	194,0	185,8	-340,5	-373,2	340,5	373,2	298,8	374,8
K _d CNC ₁₈₀	182,4	194,6	-301,6	-322,8	301,6	322,8	249,4	267,7
H ₂ /K _d CNC ₁₈₀	182,1	185,8	-301,3	-373,2	301,3	373,2	249,3	374,8
K _{hd} CNC ₁₈₀	174,5	204,6	-292,7	-310,0	292,7	310,0	245,5	234,9
H ₂ /K _{hd} CNC ₁₈₀	175,1	185,8	-294,3	-373,2	294,3	373,2	247,3	374,8
K _y CNC ₂₄₀	221,7	226,6	-340,0	-334,6	340,0	334,6	260,6	247,0
H ₂ /K _y CNC ₂₄₀	220,6	226,0	-341,0	-335,3	341,0	335,3	263,6	248,7
K _{hy} CNC ₂₄₀	225,2	220,6	-341,6	-354,1	341,6	354,1	259,1	284,1
H ₂ /K _{hy} CNC ₂₄₀	224,0	220,6	-343,4	-354,6	343,4	354,6	263,2	285,5
K _d CNC ₂₄₀	236,6	212,9	-305,9	-327,6	305,9	327,6	197,7	252,0
H ₂ /K _d CNC ₂₄₀	242,4	213,0	-300,0	-327,1	300,0	327,1	185,2	251,3
K _{hd} CNC ₂₄₀	225,3	232,4	-317,3	-336,0	317,3	336,0	223,4	242,7
H ₂ /K _{hd} CNC ₂₄₀	216,9	238,4	-318,5	-342,3	318,5	342,3	233,9	245,8

Çizelge 4.7 (devam) : K ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
K _y CNC ₃₀₀	262,5	240,3	-336,8	-366,6	336,8	366,6	216,0	279,7
H ₂ /K _y CNC ₃₀₀	257,3	247,2	-316,4	-357,6	316,4	357,6	194,5	258,7
K _{hy} CNC ₃₀₀	259,6	245,9	-375,5	-405,8	375,5	405,8	271,5	334,7
H ₂ /K _{hy} CNC ₃₀₀	259,6	245,7	-374,8	-404,9	374,8	404,9	270,7	333,7
K _d CNC ₃₀₀	269,9	241,8	-314,8	-354,3	314,8	354,3	183,6	259,5
H ₂ /K _d CNC ₃₀₀	270,4	241,8	-313,9	-353,8	313,9	353,8	182,2	258,7
K _{hd} CNC ₃₀₀	274,4	235,5	-340,8	-374,2	340,8	374,2	211,7	297,3
H ₂ /K _{hd} CNC ₃₀₀	274,4	235,6	-341,4	-375,1	341,4	375,1	212,4	298,6

K modifiye edilmiş CNC yapılarında adsorpsiyondan sonra, kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinin küçük değişimi düşük adsorpsiyon enerji değerleri ile uyumludur. K_y CNC₃₀₀ yapısının taşıdığı sensör etkisi ile η , μ , χ ve ω değerleri diğer yapılara göre daha fazla değişim göstermiştir.

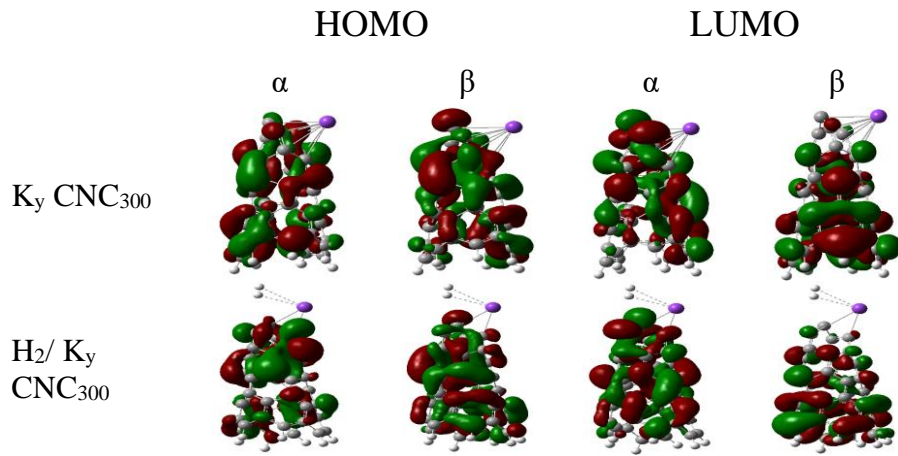
K modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojenin etkileşimi DOS grafikleri ile de yorumlanmıştır. K_y CNC₃₀₀ yapısının DOS grafikleri Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Bu yapı üzerinde adsorpsiyondan sonra E_g değerinde azalma, orbitallerin sola doğru kaymasıyla gözükmemektedir. Ekler kısmında Şekil A.4'de diğer K modifiye edilmiş CNC yapılar için de DOS grafikleri gösterilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra K_{hd} CNC₂₄₀ DOS grafiklerinde alfa orbitallerinde sola doğru kayma bulunmaktadır. Diğer yapılar için ise bir değişim söz konusu değildir.



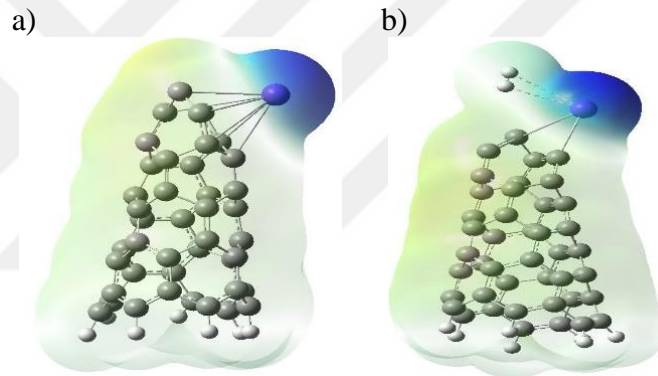
Şekil 4.9 : DOS görüntüleri; a) K_y CNC₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_y CNC₃₀₀ yapıları.

Şekil 4.10, K_y CNC₃₀₀ yapısının optimize edilmiş ve hidrojen adsorpsiyonundan sonraki durumlarına ait HOMO-LUMO görsellerini sunmaktadır. Yük transferlerinin düşük ve adsorpsiyon etkileşiminin zayıf olması nedeniyle, adsorpsiyondan sonra HOMO-LUMO görüntülerinde çok küçük değişimler gözlenmektedir. Ekler kısmında Şekil A.5'de diğer K modifiye edilmiş CNC yapılar için de HOMO-LUMO görüntüleri bulunmaktadır. Bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde, hidrojen molekülünün zayıf etkileşimlerinden dolayı bariz bir değişim görülmemektedir. Şekil 4.11'de, optimize edilmiş K_y CNC₃₀₀ yapısındaki pozitif bölgeler, K atomlarının yüklenmiş bölgelerinde yoğunlaşmıştır. Hidrojen etkileşimi sonrasında, nanokonideki mavi bölgelerin daha geniş bir alanı kapladığı görülmektedir ve bu, elektrostatik potansiyelde bir artışı göstermektedir. Ekler kısmında Şekil A.6'da diğer K modifiye edilmiş CNC yapılar için de ESP görüntüleri verilmektedir. Optimize edilmiş

yapılarda K atomunun bulunduğu kısım mavi renkli iken, adsorpsiyondan sonra yapının renk dağılımı neredeyse değişmeden kalmıştır.



Şekil 4.10 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) K_y CNC₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_y CNC₃₀₀ yapıları.



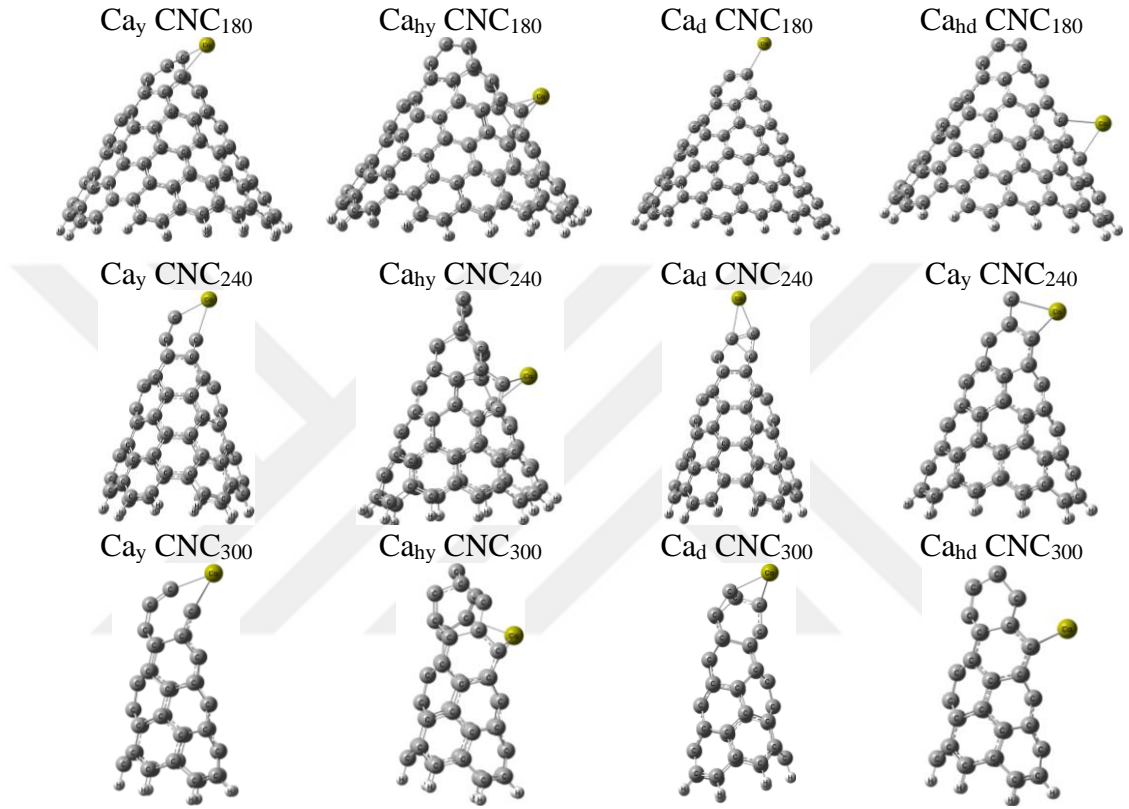
Şekil 4.11 : ESP görüntüleri; a) K_y CNC₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_y CNC₃₀₀ yapıları.

4.1.3 Kalsiyum atomu ile modifikasyon

CNC₁₈₀, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapılarına, Ca atomunun yükleme ve dekore etme yöntemleri ile modifikasyonu yapıldı. Modifikasyon CNC yapıların tepe ve halka kısımlarından gerçekleştirildi. İlk olarak, yapıların en düşük enerji yapılarını bulmak için SPE hesapları yapıldı ve bu hesaplar sonucunda spin değerleri belirlendi. Daha sonra optimizasyon hesapları ile denge geometrilerine ulaşıldı. Ca modifiye edilmiş CNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.12’de gösterilmektedir.

Ca ile modifiye edilmiş CNC yapılarının Ca-C bağ uzunlukları, Çizelge 4.8’de sunulmuştur. Ca modifiye edilmiş CNC yapılarında Ca-C bağ uzunlukları 2,37-2,61 Å aralığındadır. Önceki bir çalışmada, Ca yüklü grafen yapısında Ca-C bağ uzunlukları 2.30 Å ve 2.48 Å olarak rapor edilmiştir (Luo vd., 2021). Bu, CNC yapılarının Ca-C

bağ uzunluklarının önceki araştırmalarla uyumlu olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, yapıların optimize edilmiş hallerine yönelik yapılan IR frekansları incelemelerinde negatif frekans değerleri tespit edilmemiştir. Bu sonuçlar, Ca ile modifiye edilmiş CNC yapılarının doğru ve kararlı olduğunu göstermektedir. Ca modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Bu yapıların optimize geometrileri Şekil 4.13’de verilmektedir.



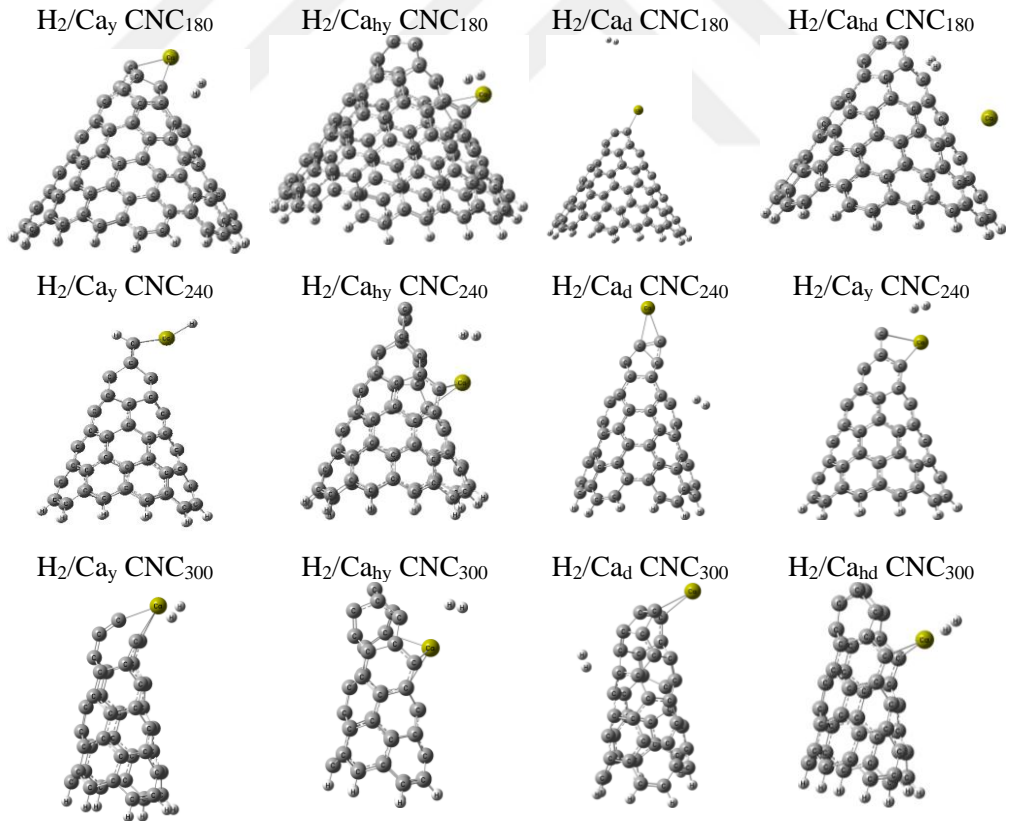
Şekil 4.12 : Ca modifiye edilmiş CNC yapılar.

Ca ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu ile elde edilen veriler incelendiğinde, Ca atomunun CNC₁₈₀ yapılarına tepeden ve halkadan dekore edildiği yapılar dışındaki diğer yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilirler. CNC₂₄₀ yapısında, hidrojen etkileşimi Ca atomunun modifikasyonundan ziyade CNC₂₄₀ yapısının doğal hidrojen adsorpsiyon yeteneği nedeniyle gerçekleşmektedir.

Ca atomunun CNC₁₈₀ yapısına hem tepe hem de halkadan yüklendiği yapılar, en yüksek hidrojen etkileşimini göstermiştir. Ancak, istenen enerji değerlerini sağlayan bir yapı adsorpsiyon ve desorpsiyon için mevcut değildir. Bu, saf CNC yapılarına Ca atomu modifiye edildiğinde hidrojen etkileşiminin belirgin bir şekilde artmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.8 : Ca ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Ca-CNC	H ₂ /Ca-CNC	Ca-CNC	H ₂ /Ca-CNC	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
	Ca-C	Ca-H	Ca	H ₂					
Ca _y CNC ₁₈₀	2,44, 2,44	2,44, 2,45	2,83	0,987	0,986	0,022	-9,2	-11,7	13,2
Ca _{hy} CNC ₁₈₀	2,43, 2,55	2,44, 2,56	2,66	1,709	0,691	0,012	-9,7	-12,2	16,4
Ca _d CNC ₁₈₀	2,50, 2,52	2,53, 2,50	7,25	0,596	0,586	0	5,0	2,5	14,6
Ca _{hd} CNC ₁₈₀	2,54, 2,54	2,81, 2,90	5,89	1,828	0,940	-0,001	3,8	1,7	15,1
Ca _y CNC ₂₄₀	2,46, 2,22	2,49, 2,87	3,11	0,912	0,844	-0,165	-322,3	-324,8	-295,4
Ca _{hy} CNC ₂₄₀	2,44, 2,60	2,44, 2,61	2,74	1,698	1,671	0,015	-7,7	-10,2	17,1
Ca _d CNC ₂₄₀	2,39, 2,58	2,39, 2,58	7,40	0,566	0,566	-0,008	1,7	-0,8	24,1
Ca _{hd} CNC ₂₄₀	2,48, 2,60	2,49, 2,60	2,71	1,556	1,543	0,005	-4,2	-6,6	19,9
Ca _y CNC ₃₀₀	2,36, 2,37	2,35, 2,36	2,45	1,705	1,683	-0,013	-6,3	-8,8	19,4
Ca _{hy} CNC ₃₀₀	2,43, 2,51	2,43, 2,51	2,71	1,613	1,576	0,018	-6,2	-8,6	17,6
Ca _d CNC ₃₀₀	2,53, 2,61	2,54, 2,61	7,95	0,874	0,875	0	2,3	-0,1	22,8
Ca _{hd} CNC ₃₀₀	2,43, 2,43	2,43, 2,43	2,68	1,591	1,585	0,007	-2,9	-5,3	21,5



Şekil 4.13 : Hidrojen adsorplanmış Ca modifiye edilmiş CNC yapıları.

Ca_y CNC₂₄₀ yapısı üzerinde hidrojen molekülü ayrıştığı için adsorpsiyon enerji değerleri oldukça düşüktür. Bu nedenle, hidrojenin bu yapının bir adsorbenti olarak

kullanılması çok olası görünmemektedir, çünkü çok düşük enerji değerleri nedeniyle desorpsiyon işlemi gerçekleşmesi zor olacaktır. Hidrojen adsorpsiyonundan sonra bağ uzunlukları neredeyse hiç değişmemiş ve yük transferi çok az gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, düşük adsorpsiyon etkileşimini açıklamaktadır. Ayrıca, Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan büyük olması, adsorpsiyonun doğal olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Çizelge 4.9'da sunulan verilere göre, $Ca_{hd} CNC_{300}$ yapısında hidrojen adsorpsiyonu sonucunda enerji seviyelerinde 16,5 kJ/mol'luk bir azalma meydana geldi. Bu azalma, $Ca_{hd} CNC_{300}$ yapısının hidrojeni algılayabilme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yapılar içinse, önemli bir enerji seviyesi değişikliği gözlenmemiştir. Φ değerlerine bakıldığında, $Ca_{hd} CNC_{180}$ yapısında adsorpsiyon sonrasında %-5,5'lik bir azalma olduğu görülmüş ve bu, bu yapının Φ sensör özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yapılar için ise $\% \Phi$ değişimi çok azdır.

Kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilitiklik değerleri, HOMO-LUMO değerleri kullanılarak hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.10'da listelenmiştir. Bu yapılar üzerindeki adsorpsiyon sonrasında, kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde küçük değişimler meydana gelmiştir, bu da düşük adsorpsiyon enerji değerleriyle uyumlu bir sonuçtur. $Ca_{hd} CNC_{180}$ yapısının taşıdığı Φ sensör etkisi nedeniyle η , μ , χ ve ω değerleri diğer yapılarla karşılaştırıldığında daha fazla değişim göstermiştir.

Ca modifiye edilmiş CNC yapısının ve hidrojen adsorpsiyondan sonra DOS grafikleri ile de değerlendirilmiştir. $Ca_{hd} CNC_{300}$ yapısının DOS grafikleri Şekil 4.14'de gösterilmektedir. Bu yapı üzerinde adsorpsiyondan sonra E_g değerinde azalma, orbitallerin sola doğru kaymasıyla görülmektedir. Ekler kısmında Şekil A.7'de diğer Ca modifiye edilmiş CNC yapılar için de DOS grafikleri gösterilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra yapıların DOS grafiklerinde önemli bir değişim gerçekleşmemiştir.

Şekil 4.15, $Ca_{hd} CNC_{300}$ yapısının optimize edilmiş ve hidrojen adsorpsiyonundan sonraki durumlarına ait HOMO-LUMO görselleri sunulmaktadır. Yük transferlerinin az ve adsorpsiyon etkileşimi zayıf olduğundan, adsorpsiyon sonrası HOMO-LUMO görüntülerinde çok küçük değişimler gözlenmektedir.

Çizelge 4.9 : Ca ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _y CNC ₁₈₀	-497,9	-	-198,8	-	299,1	-			-348,4	-	348,4	-	-2,1	-
H ₂ /Ca _y CNC ₁₈₀	-496,9	-	-184,9	-	312,0	-	12,9	-	-340,9	-	340,9	-		
Ca _{hy} CNC ₁₈₀	-529,0	-	-138,2	-	390,8	-			-333,6	-	333,6	-	-2,2	-
H ₂ /Ca _{hy} CNC ₁₈₀	-529,4	-	-122,9	-	406,5	-	15,7	-	-326,2	-	326,2	-		
Ca _d CNC ₁₈₀	-527,7	-556,2	-147,8	-203,1	380,0	353,2	-0,5	0,7	-337,7	-379,6	337,7	379,6	-0,1	-0,1
H ₂ /Ca _d CNC ₁₈₀	-527,1	-556,3	-147,7	-202,5	379,4	353,8			-337,4	-379,4	337,4	379,4		
Ca _{hd} CNC ₁₈₀	-454,9	-490,7	-202,5	-216,4	252,5	274,3			-328,7	-353,6	328,7	353,6	-3,6	-5,5
H ₂ /Ca _{hd} CNC ₁₈₀	-496,2	-538,5	-137,6	-129,4	358,6	409,1	106,1	134,8	-316,9	-334,0	316,9	334,0		
Ca _y CNC ₂₄₀	-497,9	-	-198,8	-	299,1	-			-348,4	-	348,4	-	-2,1	-
H ₂ /Ca _y CNC ₂₄₀	-496,9	-	-184,9	-	312,0	-			-340,9	-	340,9	-		
Ca _{hy} CNC ₂₄₀	-558,1	-	-134,9	-	423,2	-			-346,5	-	346,5	-	-3,0	-
H ₂ /Ca _{hy} CNC ₂₄₀	-558,4	-	-113,8	-	444,6	-	21,4	-	-336,1	-	336,1	-		
Ca _d CNC ₂₄₀	-527,7	-556,2	-147,8	-203,1	380,0	353,2			-337,7	-379,6	337,7	379,6	-0,1	-0,1
H ₂ /Ca _d CNC ₂₄₀	-527,1	-556,3	-147,7	-202,5	379,4	353,8	-0,6	0,6	-337,4	-379,4	337,4	379,4		
Ca _{hd} CNC ₂₄₀	-577,2	-574,2	-98,7	-188,1	478,5	386,1			-337,9	-381,1	337,9	381,1	-1,6	-0,3
H ₂ /Ca _{hd} CNC ₂₄₀	-576,5	-573,4	-88,8	-186,8	487,7	386,6	9,2	0,5	-332,6	-380,1	332,6	380,1		

Çizelge 4.9 (devam) : Ca ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

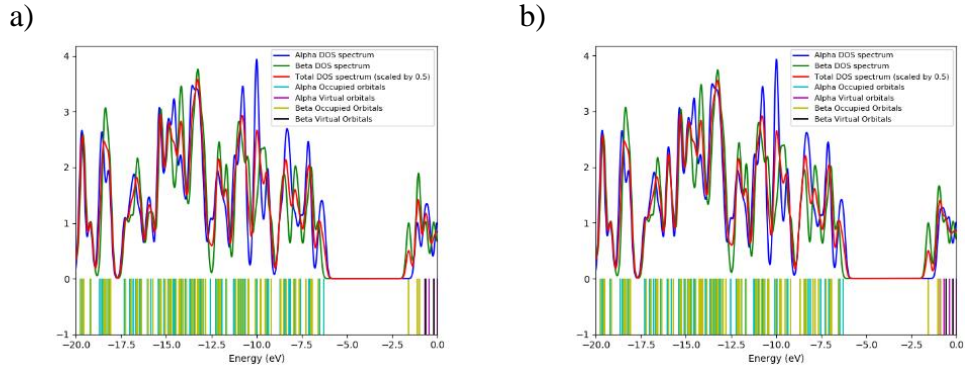
MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _y CNC ₃₀₀	-539,9	-544,7	-165,9	-166,7	374,0	378,0	22,0	22,5	-352,9	-355,7	352,9	355,7	-2,6	-2,7
H ₂ /Ca _y CNC ₃₀₀	-541,6	-546,4	-145,6	-145,9	396,0	400,5			-343,6	-346,2	343,6	346,2		
Ca _{ny} CNC ₃₀₀	-631,7	-606,2	-128,9	-173,0	502,8	495,9	0,1	-0,4	-380,3	-421,0	380,3	421,0	-0,3	-0,3
H ₂ /Ca _{ny} CNC ₃₀₀	-630,7	-667,6	-127,8	-172,2	502,9	495,4			-379,3	-419,9	379,3	419,9		
Ca _d CNC ₃₀₀	-533,3	-647,4	-96,9	-165,1	436,3	482,3	-0,2	-0,1	-315,1	-406,2	315,1	406,2	0,1	0,1
H ₂ /Ca _d CNC ₃₀₀	-533,7	-647,8	-97,5	165,6	436,1	482,2			-315,6	-406,7	315,6	406,7		
Ca _{hd} CNC ₃₀₀	-606,2	-634,2	-106,2	-106,2	500,1	500,1	15,8	-16,5	-356,2	-393,7	356,2	393,7	-2,6	-0,6
H ₂ /Ca _{hd} CNC ₃₀₀	-605,0	-633,3	-89,1	-149,7	515,9	483,5			-347,1	-391,5	347,1	391,5		

Çizelge 4.10 : Ca ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _y CNC ₁₈₀	149,6	-	-348,4	-	348,4	-	405,8	-
H ₂ /Ca _y CNC ₁₈₀	156,0	-	-340,9	-	340,9	-	372,5	-
Ca _{hy} CNC ₁₈₀	195,4	-	-333,6	-	333,6	-	284,7	-
H ₂ /Ca _{hy} CNC ₁₈₀	203,3	-	-326,2	-	326,2	-	261,7	-
Ca _d CNC ₁₈₀	189,9	176,7	-337,7	-379,7	337,7	379,7	300,3	408,1
H ₂ /Ca _d CNC ₁₈₀	189,7	176,9	-337,4	-379,4	337,4	379,4	300,1	406,8
Ca _{hd} CNC ₁₈₀	126,2	137,2	-328,7	-353,6	328,7	353,6	427,9	455,7
H ₂ /Ca _{hd} CNC ₁₈₀	179,3	204,5	-316,9	-334,0	316,9	334,0	280,0	272,7
Ca _y CNC ₂₄₀	221,8	-	-372,6	-	372,6	-	312,9	-
H ₂ /Ca _y CNC ₂₄₀	222,0	-	-373,2	-	373,2	-	313,6	-
Ca _{hy} CNC ₂₄₀	211,6	-	-346,5	-	346,5	-	283,6	-
H ₂ /Ca _{hy} CNC ₂₄₀	222,3	-	-336,1	-	336,1	-	254,0	-
Ca _d CNC ₂₄₀	227,0	218,2	-353,7	-361,6	353,7	361,6	275,6	252,0
H ₂ /Ca _d CNC ₂₄₀	230,8	219,4	-345,2	-355,5	345,2	355,5	299,6	288,1
Ca _{hd} CNC ₂₄₀	239,3	193,0	-337,9	-381,1	337,9	381,1	238,6	376,2
H ₂ /Ca _{hd} CNC ₂₄₀	243,8	193,3	-332,6	-380,1	332,6	380,1	226,9	372,7

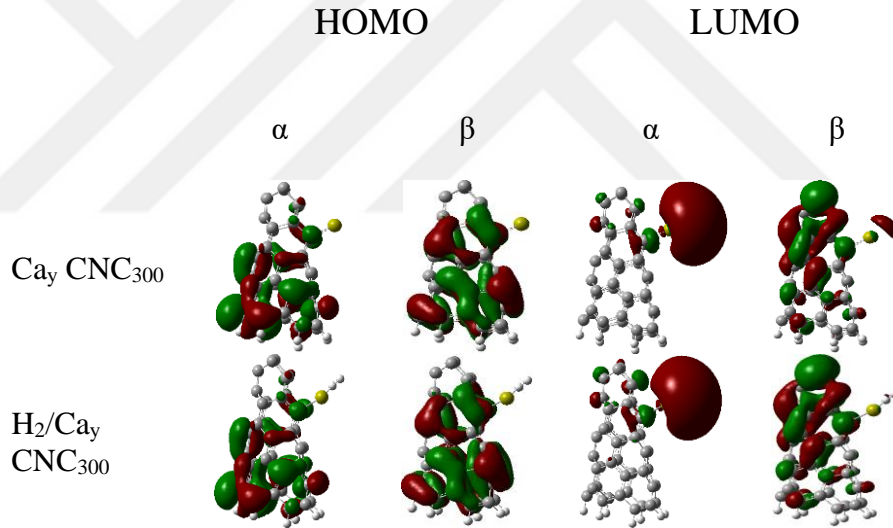
Çizelge 4.10 (devam) : Ca ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _y CNC ₃₀₀	187,0	189,0	-352,9	-355,7	352,9	355,7	333,1	334,7
H ₂ /Ca _y CNC ₃₀₀	198,0	200,3	-343,7	-346,2	343,7	346,2	298,2	299,2
Ca _{hy} CNC ₃₀₀	251,4	247,9	-380,3	-421,0	380,3	421,0	287,6	357,4
H ₂ /Ca _{hy} CNC ₃₀₀	251,4	247,7	-379,3	-419,9	379,3	419,9	286,1	355,9
Ca _d CNC ₃₀₀	218,1	241,2	-315,1	-406,2	315,1	406,2	227,6	342,1
H ₂ /Ca _d CNC ₃₀₀	218,1	241,1	-315,6	-406,7	315,6	406,7	228,4	343,0
Ca _{hd} CNC ₃₀₀	250,0	241,1	-356,2	-393,7	356,2	393,7	253,7	321,5
H ₂ /Ca _{hd} CNC ₃₀₀	257,9	241,7	-347,1	-391,5	347,1	391,5	233,4	316,9



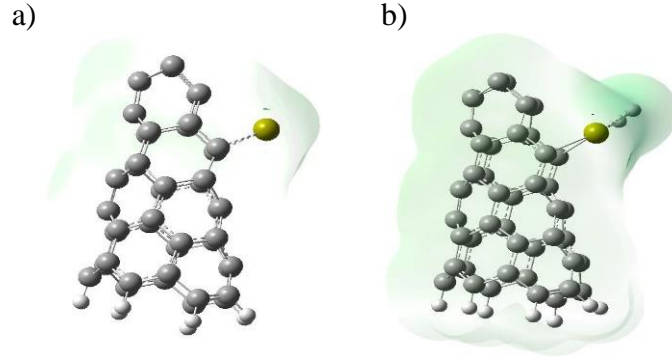
Şekil 4.14 : DOS görüntüleri; a) $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{CNC}_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{CNC}_{300}$ yapıları.

Ekler kısmında Şekil A.8’de diğer Ca modifiye edilmiş CNC yapılar için de HOMO-LUMO görüntüleri bulunmaktadır. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra HOMO-LUMO görüntülerinde küçük değişimler gerçekleşmiştir.



Şekil 4.15 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{CNC}_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{CNC}_{300}$ yapıları.

Şekil 4.16’da,ki ESP görüntüleri incelendiğinde yük transferinin çok az olması elektrostatik potansiyel haritada bir değişikliğin gözükmemesini sebep olmuştur. Ayrıca Ca modifiye edilmiş CNC yapıların hidrojen etkileşiminin zayıf olduğunu desteklemektedir. Ekler kısmında Şekil A.9’da diğer Ca modifiye edilmiş CNC yapılar için ESP görüntüleri verilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, zayıf adsorpsiyon etkileşiminden dolayı ESP görüntülerinde belirgin bir değişim olmamıştır.



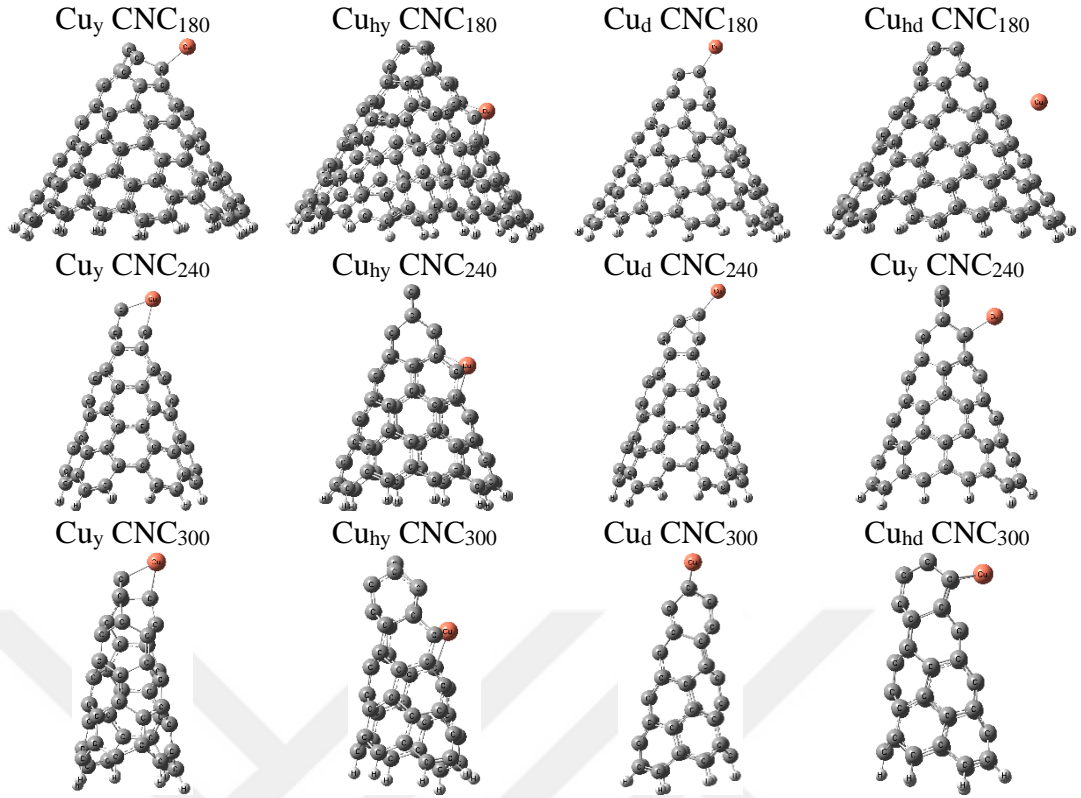
Şekil 4.16 : ESP görüntüleri; a) $Ca_{hd} CNC_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $Ca_{hd} CNC_{300}$ yapıları.

4.1.4 Bakır atomu ile modifikasyon

CNC_{180} , CNC_{240} ve CNC_{300} yapılarına, Cu atomunun yükleme ve dekore etme yöntemleri ile modifikasyonu yapıldı. Modifikasyon CNC yapıların tepe ve halka kısımlarından gerçekleştirildi. İlk olarak, yapıların en düşük enerji yapılarını bulmak için SPE hesapları yapıldı ve bu hesaplar sonucunda spin değerleri belirlendi. Daha sonra optimizasyon hesapları ile denge geometrilerine ulaşıldı. Cu modifiye edilmiş CNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.17’de gösterilmektedir.

Cu modifiye edilmiş CNC yapılarının Cu-C bağ uzunlukları, Çizelge 4.11’de sunulmuştur. Cu-C bağ uzunlukları 1,87-2,21 Å aralığındadır. Cu yüklenmiş grafen yapısında, Cu-C bağ uzunlukları 1,86 Å ve 1,67 Å olarak bulunmuştur (Das vd., 2021). Bununla birlikte, optimize edilmiş yapıların infrared frekanslarına yönelik yapılan incelemelerde negatif frekans değerleri tespit edilmemiştir. IR frekans değerlerinde negatif frekans değeri olmaması ve bağ uzunluklarının literatürde bulunan değerler ile uyumu, optimize edilmiş Cu modifiye edilmiş CNC yapılarının doğru ve kararlı olduğunu göstermektedir. Cu modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Bu yapıların optimize geometrileri Şekil 4.18’de verilmektedir. Cu modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyon enerjileri incelendiğinde, yüksek adsorpsiyon enerji değerlerine ulaşılmıştır. Cu modifiye edildiği tüm yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilirler. Yüksek etkileşim enerjileri, CNC yapısına Cu atomu modifikasyonunun hidrojen adsorpsiyonunu önemli miktarlarda geliştirdiğini göstermektedir.

Hidrojenin adsorpsiyonundan sonra, Cu-C bağ uzunlukları adsorpsiyonun etkisi ile atmıştır. Hidrojen molekülünden Cu modifiye edilmiş CNC yapısına yük transferi olmuştur.



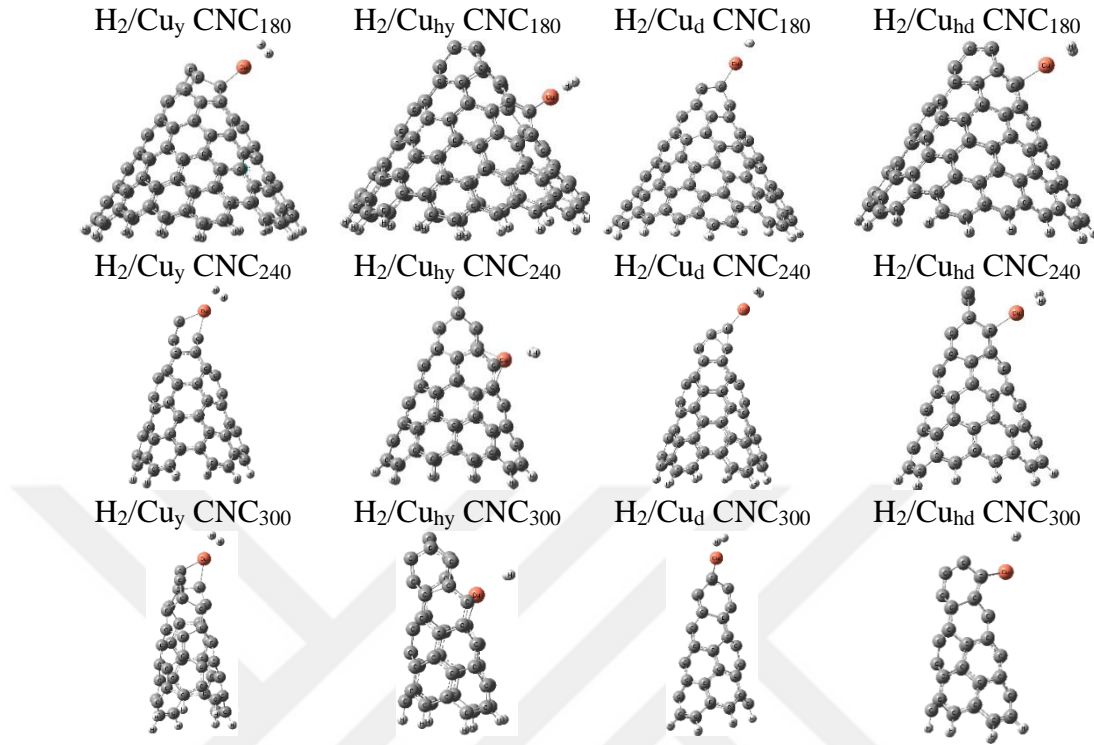
Şekil 4.17 : Cu modifiye edilmiş CNC yapılar.

Çizelge 4.11 : Cu ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å			NBO Yükler, e			Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Cu-C	H ₂ /Cu-CNC	Cu-H	Cu-CNC	H ₂ -CNC	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG
Cu _y CNC ₁₈₀	1,93	1,93	1,78	0,324	0,283	0,143	-29,9	-32,4	-0,6
Cu _{hy} CNC ₁₈₀	1,93 1,91	1,94, 2,96	1,75	0,659	0,520	0,068	-78,0	-80,5	-51,5
Cu _d CNC ₁₈₀	1,90	1,90	1,77	0,297	0,280	0,132	-29,3	-31,8	0,5
Cu _{hd} CNC ₁₈₀	2,21	1,95	1,78	0,129	0,645	0,056	-78,4	-80,9	-47,5
Cu _y CNC ₂₄₀	1,96, 1,99	1,95, 2,02	1,68	0,281	0,193	0,100	-48,1	-50,6	-17,9
Cu _{hy} CNC ₂₄₀	1,97, 1,93	2,00, 1,96	1,96	0,650	0,450	0,092	-13,0	-15,5	13,9
Cu _d CNC ₂₄₀	1,87	1,88	1,76	0,363	0,324	0,132	-34,6	-37,1	-5,7
Cu _{hd} CNC ₂₄₀	1,96	1,94	1,78	0,617	0,629	0,055	-30,8	-33,3	-2,0
Cu _y CNC ₃₀₀	1,97, 2,05	1,99, 2,05	1,71	0,655	0,531	0,043	-39,9	-42,4	-9,7
Cu _{hy} CNC ₃₀₀	1,95	1,95	2,93	0,666	0,517	0,089	-11,9	-14,4	12,0
Cu _d CNC ₃₀₀	1,88	1,89	1,77	0,580	0,577	0,054	-33,3	-35,8	-4,9
Cu _{hd} CNC ₃₀₀	2,01, 2,01	2,03, 2,04	3,13	0,683	0,554	0,061	-19,2	-21,7	6,9

Hidrojen adsorpsiyonundan sonra gerçekleşen yüksek yük transferi adsorpsiyon enerjileri ile uyumludur. Cu_d CNC₁₈₀, Cu_{hy} CNC₂₄₀, Cu_{hy} CNC₃₀₀ ve Cu_{hd} CNC₃₀₀

yapıları dışındaki diğer yapılarda Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin de sıfırdan küçük olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir.



Şekil 4.18 : Hidrojen adsorplanmış Cu modifiye edilmiş CNC yapılar.

Elektronik ve iş fonksiyonu sensör özelliklerini gösteren veriler Çizelge 4.12’de verilmiştir. Cu_{hy} CNC₁₈₀, Cu_{hd} CNC₁₈₀, Cu_d CNC₂₄₀ ve Cu_{hd} CNC₂₄₀ yapılarında adsorpsiyondan sonra E_g değerlerinde büyük miktarlarda azalmalar gerçekleşmesi, bu yapıların elektronik sensör özelliğine sahip olduklarını göstermektedir. Diğer yapılar için ise önemli bir E_g değişikliği gözlenmemiştir. Φ değerlerine bakıldığında ise, Cu_{hy} CNC₁₈₀ ve Cu_{hd} CNC₁₈₀ yapılarıdaki % Φ değişimleri dikkat çekmektedir. Cu atomunun CNC₁₈₀ yapısı üzerine halkadan ve tepeden dekore edildiği iki durumda da hem elektronik hem de Φ sensör özelliği göstermesi bu yapıların sensör olarak kullanılabilirliğini açıklamaktadır.

Kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilitiklik değerleri HOMO-LUMO değerlerinden yararlanılarak hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.13’de listelenmiştir. Cu modifiye edilmiş CNC yapılarında yüksek adsorpsiyon etkileşimleri ile birlikte η , μ , χ ve ω değerlerinde ciddi değişimler meydana gelmiştir.

Cu modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojenin etkileşimi aynı zamanda DOS grafikleri ile de yorumlanmıştır. En iyi adsorpsiyon ve sensör özelliği gösteren yapılardan biri olan Cu_{hd} CNC₁₈₀ yapısının DOS grafikleri Şekil 4.19’da verilmektedir.

Çizelge 4.12 : Cu ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _y CNC ₁₈₀	-538,8	-543,7	-151,1	-160,5	387,7	383,2			-344,9	-352,1	344,9	352,1	-3,3	-1,6
H ₂ /Cu _y CNC ₁₈₀	-532,7	-538,0	-134,2	-154,6	398,4	383,4	10,7	0,2	-333,4	-346,3	333,4	346,3		
Cu _{hy} CNC ₁₈₀	-577,7	-567,0	-166,5	-204,3	411,2	362,7			-372,1	-385,7	372,1	385,7	-4,0	1,8
H ₂ /Cu _{hy} CNC ₁₈₀	-562,9	-561,5	-151,4	-223,8	411,5	337,7	0,3	-25,0	-357,1	-392,6	357,1	392,6		
Cu _d CNC ₁₈₀	-546,3	-564,7	-133,2	-197,9	413,1	366,8	0,9	4,9	-339,8	-381,3	339,8	381,3	-1,9	-1,7
H ₂ /Cu _d CNC ₁₈₀	-540,4	-559,1	-126,3	-187,4	414,0	371,7			-333,4	-373,2	333,4	373,2		
Cu _{hd} CNC ₁₈₀	-524,5	-574,1	-174,2	-165,6	350,3	408,5			-349,3	-369,9	349,3	369,9	-4,9	-4,7
H ₂ /Cu _{hd} CNC ₁₈₀	-525,0	-548,6	-139,2	-156,4	385,7	392,2	35,4	-16,3	-332,1	-352,5	332,1	352,5		
Cu _y CNC ₂₄₀	-594,3	-594,6	-150,8	-148,3	443,5	446,3	0,5	0,2	-372,6	-371,4	372,6	371,4	0,2	0,2
H ₂ /Cu _y CNC ₂₄₀	-595,1	-595,4	-151,1	-148,9	444,0	446,5			-373,1	-372,2	373,1	372,2		
Cu _{hy} CNC ₂₄₀	-606,4	-608,9	-185,1	-175,3	421,3	433,5	2,8	1,2	-395,7	-392,1	395,7	392,1	-1,3	-1,3
H ₂ /Cu _{hy} CNC ₂₄₀	-602,6	-604,2	-178,5	-169,5	424,1	434,7			-390,6	-386,9	390,6	386,9		
Cu _d CNC ₂₄₀	-580	-576,0	-126,7	-114,4	454,0	461,5			-353,7	-361,5	353,7	361,5	-2,4	-1,7
H ₂ /Cu _d CNC ₂₄₀	-579,8	-575,0	-143,4	-136,1	436,4	438,8	-17,6	-22,7	-345,2	-355,5	345,2	355,5		
Cu _{hd} CNC ₂₄₀	-593,8	-591,3	-116,2	-207,2	477,6	384,1			-317,3	-336,0	317,3	336,0	0,4	1,9
H ₂ /Cu _{hd} CNC ₂₄₀	-584,8	-585,1	-136,2	-134,2	448,6	450,9	-29,0	66,8	-318,5	-342,3	318,5	342,3		

Çizelge 4.12 (devam) : Cu ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _y CNC ₃₀₀	-637,9	-670,2	-100,7	-173,8	537,2	496,3	4,3	0,4	-369,3	-422,1	369,53	422,1	-0,8	-0,6
H ₂ /Cu _y CNC ₃₀₀	-637,0	-667,9	-95,5	-171,2	541,5	496,7			-366,3	-419,5	366,3	419,5		
Cu _{hy} CNC ₃₀₀	-672,2	-708,1	-184,1	-229,4	488,1	478,7	2,7	-0,1	-428,2	-468,8	428,2	468,8	-1,7	-1,7
H ₂ /Cu _{hy} CNC ₃₀₀	-666,1	-700,1	-175,3	-221,5	490,8	478,6			-420,7	-460,8	420,7	460,8		
Cu _d CNC ₃₀₀	-628,9	-649,7	-95,0	-162,7	533,9	487,0	6,6	1,7	-362,0	-406,2	362,0	406,2	-2,6	-2,2
H ₂ /Cu _d CNC ₃₀₀	-622,8	-641,6	-82,3	-152,8	540,5	488,7			-352,5	-397,2	352,5	397,2		
Cu _{hd} CNC ₃₀₀	-644,8	-653,5	-103,5	-171,7	541,3	481,8	1,9	-2,0	-374,2	-412,6	374,2	412,6	-1,0	0,5
H ₂ /Cu _{hd} CNC ₃₀₀	-641,9	-650,6	-98,8	-178,6	543,2	471,9			-370,4	-414,6	370,4	414,6		

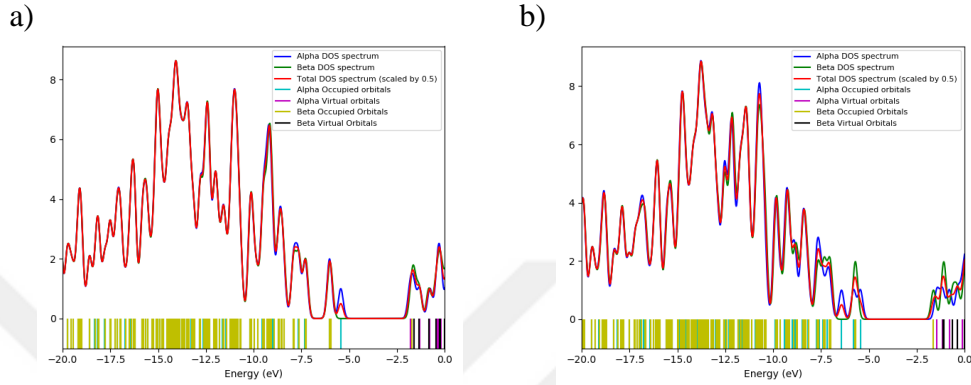
Çizelge 4.13 : Cu ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _y CNC ₁₈₀	193,9	191,6	-344,9	-352,1	344,9	352,1	306,9	323,6
H ₂ /Cu _y CNC ₁₈₀	199,2	185,8	-333,4	-373,2	333,4	373,2	279,0	374,8
Cu _{hy} CNC ₁₈₀	205,6	181,3	-372,1	-385,7	372,1	385,7	336,7	410,1
H ₂ /Cu _{hy} CNC ₁₈₀	205,8	168,8	-357,1	-392,6	357,1	392,6	310,0	456,6
Cu _d CNC ₁₈₀	206,5	183,4	-339,8	-381,3	339,8	381,3	279,5	396,4
H ₂ /Cu _d CNC ₁₈₀	207,0	185,8	-333,4	-373,2	333,4	373,2	268,4	374,8
Cu _{hd} CNC ₁₈₀	175,2	204,3	-349,3	-369,9	349,3	369,9	348,3	334,9
H ₂ /Cu _{hd} CNC ₁₈₀	192,9	196,1	-332,1	-352,5	332,1	352,5	285,9	316,9
Cu _y CNC ₂₄₀	221,8	223,1	-372,6	-371,5	372,6	371,5	223,1	309,2
H ₂ /Cu _y CNC ₂₄₀	222,0	223,2	-373,2	-372,2	373,2	372,2	223,2	310,3
Cu _{hy} CNC ₂₄₀	210,6	216,8	-395,7	-392,1	395,7	392,1	371,7	354,7
H ₂ /Cu _{hy} CNC ₂₄₀	212,1	217,3	-390,6	-386,9	390,6	386,9	359,7	344,3
Cu _d CNC ₂₄₀	227,0	218,2	-353,7	-361,6	353,7	361,6	275,6	299,6
H ₂ /Cu _d CNC ₂₄₀	230,8	219,4	-345,2	-355,5	345,2	355,5	258,2	288,1
Cu _{hd} CNC ₂₄₀	238,8	192,0	-355,0	-399,2	355,0	399,2	263,9	414,9
H ₂ /Cu _{hd} CNC ₂₄₀	224,3	225,4	-360,5	-359,6	360,5	359,6	289,7	286,8

Çizelge 4.13 (devam) : Cu ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

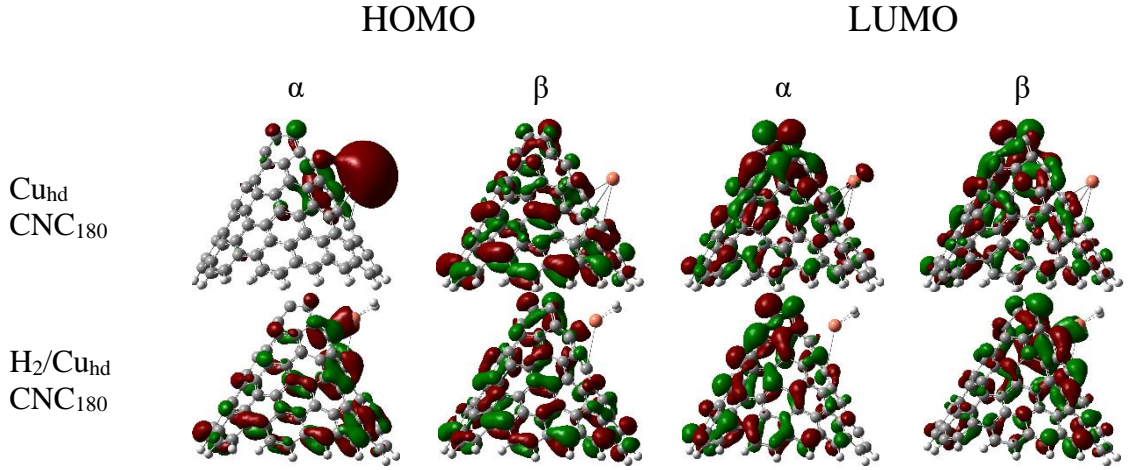
MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _y CNC ₃₀₀	268,6	248,2	-369,3	-422,1	369,3	422,1	253,9	358,9
H ₂ /Cu _y CNC ₃₀₀	270,7	248,4	-366,3	-419,5	366,3	419,5	247,7	354,3
Cu _{ny} CNC ₃₀₀	251,4	247,9	-380,3	-421,0	380,3	421,0	287,6	357,4
H ₂ /Cu _{ny} CNC ₃₀₀	245,4	239,3	-420,7	-460,8	420,7	460,8	360,6	443,6
Cu _d CNC ₃₀₀	266,9	243,5	-362,0	-406,2	362,0	406,2	245,4	338,8
H ₂ /Cu _d CNC ₃₀₀	270,3	244,4	-352,5	-397,2	352,5	397,2	229,9	322,8
Cu _{hd} CNC ₃₀₀	270,6	240,9	-374,2	-412,6	374,2	412,6	258,7	353,3
H ₂ /Cu _{hd} CNC ₃₀₀	271,6	236,0	-370,4	-414,6	370,4	414,6	252,6	364,2

Bu yapı üzerinde adsorpsiyondan sonra E_g değerinde azalma, alpha ve beta orbitallerinde sola doğru kaymayla görülmektedir. Ekler kısmında Şekil A.10’da diğer Cu modifiye edilmiş CNC yapılar için de DOS grafikleri gösterilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, sensor özelliğine sahip olan yapılar olan Cu_y CNC_{180} , Cu_d CNC_{240} , ve Cu_{hd} CNC_{240} ’ın DOS grafiklerinde orbitallerde az da olsa sola doğru kayma bulunmaktadır. Diğer yapılar için ise bir değişim söz konusu değildir.

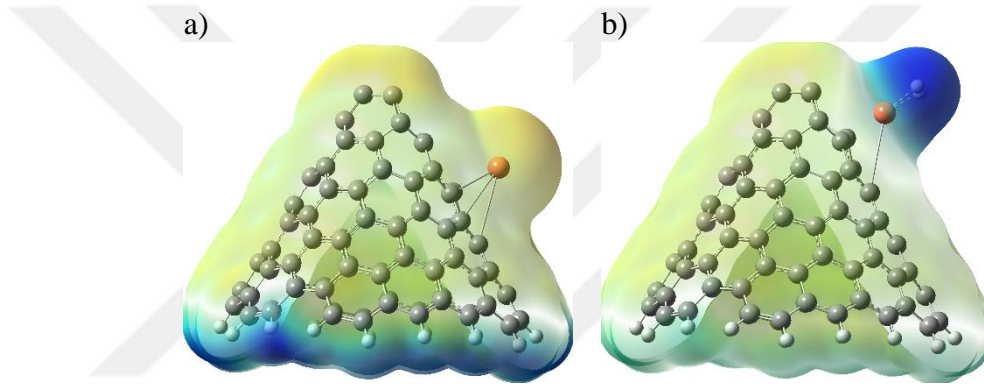


Şekil 4.19 : DOS görüntüleri; a) Cu_{hd} CNC_{180} ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_{hd} CNC_{180} yapıları.

Şekil 4.20, Cu_{hd} CNC_{180} yapısının optimize edilmiş ve hidrojen adsorpsiyonundan sonraki durumlarına ait HOMO-LUMO görsellerini sunmaktadır. Adsorpsiyondan sonra yük transferlerinin etkisiyle elektronlar CNC yapısına doğru yönelmiştir. Ekler kısmında Şekil A.11’de diğer Cu modifiye edilmiş CNC yapılar için HOMO-LUMO görselleri verilmektedir. grafikleri gösterilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, yük transferinin etkisi ile nanokonilere doğru elektronların yöneldiği görülmektedir. Şekil 4.21’de, optimize edilmiş Cu_{hd} CNC_{180} yapısında, Cu atomu üzerinde pozitif bölge görülmemektedir. Hidrojen adsorpsiyonundan sonra ise, nanokonideki mavi bölgelerin hidrojen etkileşiminin gerçekleştiği bölgede görülmesi elektrostatik potansiyeldeki artışa işaret etmektedir. Ekler kısmında Şekil A.12’de diğer Cu modifiye edilmiş CNC yapılar için de ESP grafikleri gösterilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, yüksek hidrojen etkileşimi ile yapılarda mavi bölgelerin genişlediği görülmektedir. Bu durum da, elektrostatik potansiyeldeki artışı bu yapılar için de göstermektedir.



Şekil 4.20 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Cu_{hd} CNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_{hd} CNC₁₈₀ yapıları.



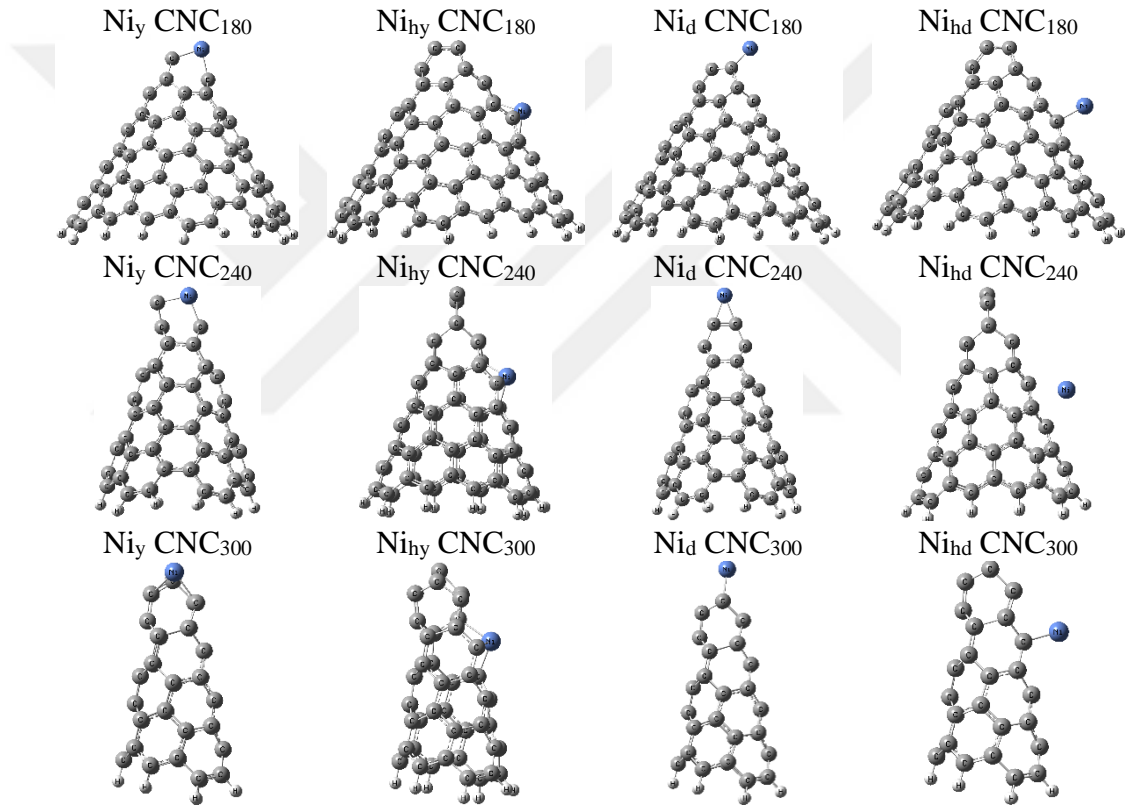
Şekil 4.21 : ESP görüntüleri; a) Cu_{hd} CNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_{hd} CNC₁₈₀ yapıları.

4.1.5 Nikel atomu ile modifikasyon

CNC₁₈₀, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapılarına, yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak Ni atomu ile modifikasyonlar yapıldı. Bu modifikasyonlar, CNC yapılarının tepe ve halka bölgelerinde gerçekleştirildi. İlk olarak, yapıların en düşük enerjiye sahip yapıları belirlemek amacıyla SPE hesapları gerçekleştirildi ve bu hesaplar sonucunda yapıların spin değerleri belirlendi. Daha sonra, yapıların dengeli geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Ni atomu ile modifiye edilmiş CNC yapıların denge geometrileri, Şekil 4.22'de gösterilmektedir.

Ni ile modifiye edilmiş CNC yapılarının Ni-C bağ uzunlukları, Çizelge 4.14'de sunulmuştur. Ni modifiye edilmiş CNC yapılarında Ni-C bağ uzunlukları 1,75-2,02 Å aralığında değişmektedir. Önceki çalışmalarda, Ni-C bağ uzunlukları 1,91-1,95 Å ve 1,97-1,98 Å aralığında rapor edilmiştir (Cai vd., 2012; Xiao vd., 2017)37]. Ayrıca, yapıların optimize edilmiş hallerine yönelik yapılan IR frekansları incelemelerinde

negatif frekans değerleri tespit edilmemiştir. Bulunan Ni-C bağ uzunluklarının literatür ile uyumu ve infrared frekanslarında negatif frekans değerine rastlanılmaması optimize edilmiş Ni atomu ile modifiye edilmiş CNC yapılarının doğru ve kararlı olduğuna işaret etmektedir. Ni modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Bu yapıların optimize geometrileri Şekil 4.23’de verilmektedir. Ni ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu ile elde edilen veriler incelendiğinde, tüm yapıların hidrojen adsorbenti olarak kullanılabileceği görülmektedir. Neredeyse tüm yapılarda yüksek adsorpsiyon etkileşimleri gözükse de, özellikle Ni atomunun dekore edildiği yapılarda yüklenme yapılan yapılardan daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.



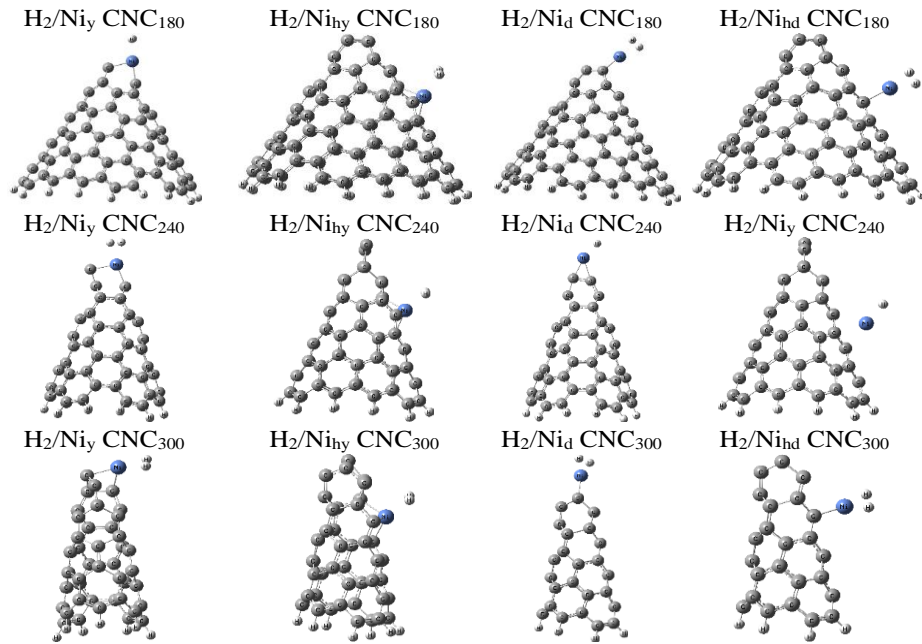
Şekil 4.22 : Ni modifiye edilmiş CNC yapılar.

Ni atomunu halkadan yüklediği tüm yapılar ve tepeden yüklediği CNC₁₈₀ ve CNC₂₄₀ yapılarının Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerleri sıfırdan büyüktür. Diğer yapılarda ise bu değer sıfırdan küçük olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşeceğini göstermektedir. Yüksek hidrojen etkileşimi ile yapılardaki Ni-C bağ uzunlukları genişlemektedir. Yük transferi değerlerinin yüksek olması da etkileşimin büyüklüğünü desteklemektedir. Çizelge 4.15'te, Ni atomu modifiye edilmiş CNC yapılarında E_g ve $\% \Phi$ değerlerinin adsorpsiyon sonrası değişimleri sunulmaktadır. Bu

sonuçlara göre, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapılarında Ni atomunun tepeden dekore edildiği durumlarda ve CNC₃₀₀ yapısında tepeden yüklendiği durumda, adsorpsiyon sonrası E_g değerlerinde önemli değişimler gözlenmiştir. Özellikle, Ni_y CNC₃₀₀ yapısında E_g değerlerindeki -22,7 ve -27,8 kJ/mol'lük azalma, bu yapıda elektronik bir sensör özelliğinin olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 4.14 : Ni ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e			Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol			
	Ni-C	H ₂ /Ni-CNC	Ni-H	Ni	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
Ni _y CNC ₁₈₀	1,81, 1,91	1,82, 1,95	1,83	0,568	0,361	0,116	-25,4	-27,8	4,7
Ni _{hy} CNC ₁₈₀	1,82, 1,85	1,85, 1,90	1,98	0,554	0,387	0,103	-9,6	-12,1	21,6
Ni _d CNC ₁₈₀	1,85, 1,85	1,89, 1,89	1,66	0,325	0,261	0,058	-55,8	-58,3	-23,4
Ni _{hd} CNC ₁₈₀	1,91, 1,92	1,99, 1,99	1,56	0,351	0,127	0,044	-83,2	-85,7	-56,2
Ni _y CNC ₂₄₀	1,75, 1,82	1,83, 1,86	1,76	0,376	0,186	0,092	-21,6	-24,1	6,9
Ni _{hy} CNC ₂₄₀	1,80, 1,92	1,80, 1,94	1,81	0,448	0,172	0,128	-25,0	-27,4	6,6
Ni _d CNC ₂₄₀	1,84, 1,84	1,85, 1,98	1,62	0,561	0,388	0,062	-67,8	-70,3	-41,5
Ni _{hd} CNC ₂₄₀	2,16, 2,16	2,26, 2,26	1,73	0,842	0,647	0,086	-48,4	-50,9	-16,5
Ni _y CNC ₃₀₀	1,89, 1,92	1,92, 1,94	1,73	0,579	0,363	0,079	-39,5	-42,0	-12,5
Ni _{hy} CNC ₃₀₀	1,93, 2,02	1,81, 2,00	1,84	0,768	0,233	0,124	-10,6	-13,1	22,0
Ni _d CNC ₃₀₀	1,89, 1,90	1,88, 1,91	1,66	0,583	0,414	0,072	-52,3	-54,8	-21,7
Ni _{hd} CNC ₃₀₀	1,88, 1,88	1,90, 1,92	1,64	0,482	0,331	0,070	-58,8	-61,3	-28,9

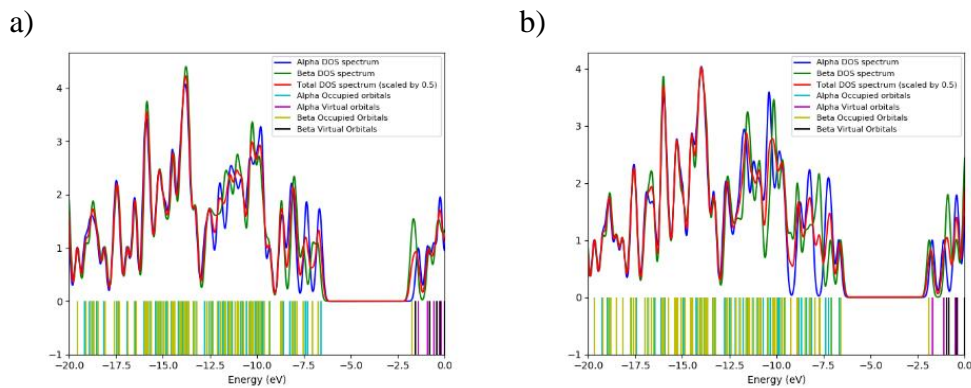


Şekil 4.23 : Hidrojen adsorplanmış Ni modifiye edilmiş CNC yapılar.

Diğer CNC yapıları içinse, E_g değerlerinde belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Φ değerlerine bakıldığında, Ni_{hy} CNC₃₀₀ yapısında adsorpsiyon sonrasında %9,2'lik bir azalma olduğu görülmüştür. Bu sonuç, yapının Φ sensör özelliklerine sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yapılar için ise % Φ değişimi neredeyse olmamıştır. Kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri, HOMO-LUMO değerleri kullanılarak hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.16'da listelenmiştir. Bu yapılar üzerindeki gerçekleşen adsorpsiyonun etkisi ile kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde değişimler meydana gelmiştir, bu da adsorpsiyon enerji değerleriyle uyumlu göstermektedir. Ayrıca, elektronik sensör kabiliyetine sahip yapılarda, adsorpsiyondan sonra elektronegatiflik değerlerinin belirgin bir şekilde yükselmesi de bu yapıların elektronik sensör özelliklerini teyit etmektedir.

Ni modifiye edilmiş CNC yapıların hidrojen sensör özellikleri DOS grafikleri ile de yorumlanmıştır. Ni_y CNC₃₀₀ yapısının DOS grafikleri Şekil 4.24'de gösterilmektedir. Bu yapı üzerinde adsorpsiyondan sonra E_g değerinde azalma, alfa ve beta orbitallerin sola doğru kaymasıyla görülmektedir. Ekler kısmında Şekil A.13'de diğer Ni modifiye edilmiş CNC yapılar için de DOS grafikleri verilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, sensör özelliğine sahip Ni_d CNC₃₀₀ ve Ni_d CNC₃₀₀ yapıların DOS grafiklerinde sola doğru orbitallerin kaydığı görülmektedir. Bu sonuç da, bu yapıların sensör özellikleri teyit etmektedir.

Şekil 4.25, Ni_y CNC₃₀₀ yapısının optimize edilmiş ve hidrojen adsorpsiyonundan sonraki durumlarına ait HOMO-LUMO görselleri sunulmaktadır. HOMO-LUMO grafikleri, adsorpsiyon sonrası yük transferinin hidrojen molekülünden nanokoniye doğru gerçekleştiğini doğrulamaktadır.



Şekil 4.24 : DOS görüntüleri; a) Ni_y CNC₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_y CNC₃₀₀ yapıları.

Çizelge 4.15 : Ni ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _y CNC ₁₈₀	-535,7	-568,1	-144,9	-220,5	390,7	347,6			-340,3	-394,3	340,3	394,3	-1,2	-0,3
H ₂ /Ni _y CNC ₁₈₀	-536,1	-566,8	-136,4	-219,7	399,7	347,1	9,0	-0,5	-336,3	-393,2	336,3	393,2		
Ni _{hy} CNC ₁₈₀	-562,9	-576,4	-157,7	-178,6	405,2	397,8			-368,1	-380,0	368,1	380,0	-1,5	-1,6
H ₂ /Ni _{hy} CNC ₁₈₀	-561,7	-574,6	-149,8	-173,0	411,7	401,5	6,5	3,7	-362,4	-374,1	362,4	374,1		
Ni _d CNC ₁₈₀	-545,6	-	-148,0	-	397,5	-			-346,8	-	346,9	-	1,7	-
H ₂ /Ni _d CNC ₁₈₀	-552,0	-	-153,7	-	398,3	-	0,8	-	-352,9	-	352,9	-		
Ni _{hd} CNC ₁₈₀	-560,4	-	-150,0	-	410,3	-			-355,2	-	355,2	-	1,5	-
H ₂ /Ni _{hd} CNC ₁₈₀	-569,3	-	-151,8	-	417,4	-	7,1	-	-360,6	-	360,6	-		
Ni _y CNC ₂₄₀	-601,6	-	-158,3	-	443,3	-			-380,0	-	380,0	-	-0,6	-
H ₂ /Ni _y CNC ₂₄₀	-601,0	-	-154,5	-	446,5	-			-377,8	-	377,8	-		
Ni _{hy} CNC ₂₄₀	-619,5	-	-189,7	-	429,7	-			-404,6	-	404,6	-	-1,1	-
H ₂ /Ni _{hy} CNC ₂₄₀	-617,0	-	-183,5	-	433,4	-	3,7	-	-400,3	-	400,3	-		
Ni _d CNC ₂₄₀	-586,6	-602,3	-142,0	-153,1	444,6	449,1			-364,3	-377,7	364,3	377,7	3,5	1,3
H ₂ /Ni _d CNC ₂₄₀	-596,1	-594,9	-157,6	-170,3	438,5	424,6	-6,1	-24,5	-376,9	-382,6	376,9	382,6		
Ni _{hd} CNC ₂₄₀	-564,1	-610,0	-141,0	-162,3	423,0	447,6			-352,5	-386,1	352,5	386,1	-1,2	0,0
H ₂ /Ni _{hd} CNC ₂₄₀	-562,5	-609,3	-133,8	-163,1	428,6	446,2	5,6	-1,4	-348,2	-386,2	348,2	386,2		

Çizelge 4.15 (devam) : Ni ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _y CNC ₃₀₀	-636,5	-650,9	-135,8	-168,2	500,7	482,7	-22,7	-27,8	-386,2	-409,5	386,2	409,5	4,9	-0,3
H ₂ /Ni _y CNC ₃₀₀	-643,9	-635,8	-166,0	-180,8	477,9	454,9			-405,0	-408,3	405,0	408,3		
Ni _{hy} CNC ₃₀₀	-703,8	-661,1	-218,7	-193,3	485,1	467,8	5,5	23,4	-461,3	-427,2	461,3	427,2	-9,2	6,8
H ₂ /Ni _{hy} CNC ₃₀₀	-664,1	-701,9	-173,5	-210,7	490,6	491,3			-418,8	-456,3	418,8	456,3		
Ni _d CNC ₃₀₀	-625,2	-655,5	-91,9	-155,3	533,2	500,2	-24,3	1,8	-358,6	-405,4	358,6	405,4	3,8	0,7
H ₂ /Ni _d CNC ₃₀₀	-626,8	-659,0	-117,9	-157,1	508,9	501,9			-372,4	-408,1	372,4	408,1		
Ni _{hd} CNC ₃₀₀	-641,2	-669,3	-122,9	-173,2	518,2	496,0	-2,9	1,5	-382,1	-421,3	382,1	421,3	1,2	0,8
H ₂ /Ni _{hd} CNC ₃₀₀	-644,4	-673,3	-129,0	-175,8	515,4	497,5			-386,7	-424,6	386,7	424,6		

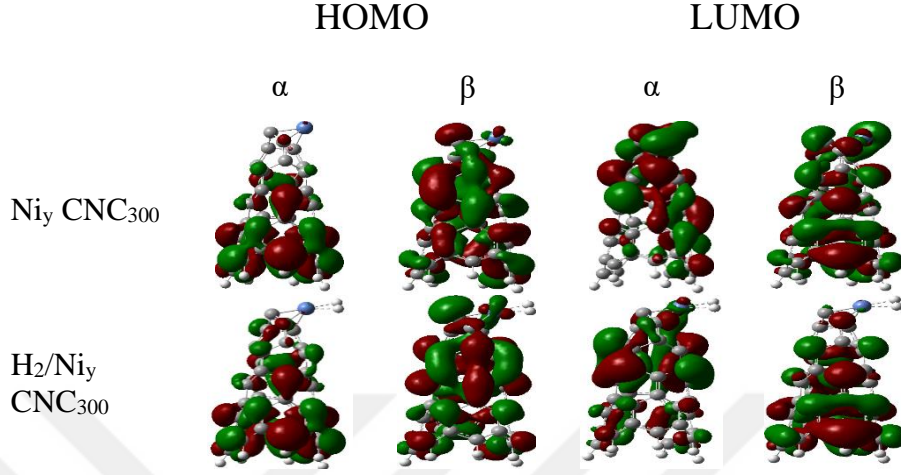
Çizelge 4.16 : Ni ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _y CNC ₁₈₀	195,3	173,8	-340,3	-394,3	340,3	394,3	296,4	447,3
H ₂ /Ni _y CNC ₁₈₀	199,8	173,5	-336,3	-393,2	336,3	393,2	282,9	445,5
Ni _{hy} CNC ₁₈₀	202,6	198,9	-360,3	-377,5	360,3	377,5	332,6	387,2
H ₂ /Ni _{hy} CNC ₁₈₀	205,9	200,8	-355,7	-373,8	355,7	373,8	326,0	368,2
Ni _d CNC ₁₈₀	198,8	-	-346,8	-	346,8	-	302,6	-
H ₂ /Ni _d CNC ₁₈₀	199,2	-	-352,9	-	352,9	-	300,1	-
Ni _{hd} CNC ₁₈₀	205,1	-	-355,2	-	355,2	-	307,5	-
H ₂ /Ni _{hd} CNC ₁₈₀	205,7	-	-363,6	-	363,6	-	321,3	-
Ni _y CNC ₂₄₀	221,6	-	-379,9	-	379,9	-	325,6	-
H ₂ /Ni _y CNC ₂₄₀	224,3	-	-360,5	-	360,5	-	289,7	-
Ni _{hy} CNC ₂₄₀	211,6	-	-346,5	-	346,5	-	283,6	-
H ₂ /Ni _{hy} CNC ₂₄₀	222,3	-	-336,1	-	336,1	-	254,0	-
Ni _d CNC ₂₄₀	222,3	224,6	-364,3	-377,7	364,3	377,7	298,5	317,6
H ₂ /Ni _d CNC ₂₄₀	219,3	212,3	-376,9	-382,6	376,9	382,6	323,9	344,7
Ni _{hd} CNC ₂₄₀	211,5	225,3	-352,5	-360,3	352,5	360,3	293,8	288,0
H ₂ /Ni _{hd} CNC ₂₄₀	224,3	223,1	-360,5	-386,2	360,5	386,2	289,7	334,2

Çizelge 4.16 (devam) : Ni ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

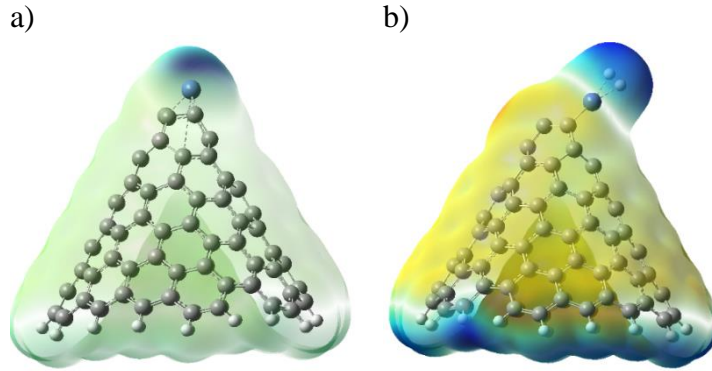
MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _y CNC ₃₀₀	250,3	241,4	-386,2	-409,5	386,2	409,5	297,8	347,5
H ₂ /Ni _y CNC ₃₀₀	238,9	227,4	-405,0	-408,3	405,0	408,3	343,2	366,5
Ni _{hy} CNC ₃₀₀	242,5	233,9	-461,3	-427,2	461,3	427,2	438,6	390,1
H ₂ /Ni _{hy} CNC ₃₀₀	245,3	245,6	-418,8	-456,3	418,8	456,3	357,5	423,8
Ni _d CNC ₃₀₀	266,6	250,1	-358,6	-405,4	358,6	405,4	241,1	328,6
H ₂ /Ni _d CNC ₃₀₀	254,4	250,9	-372,4	-408,1	372,4	408,1	272,4	331,7
Ni _{hd} CNC ₃₀₀	259,1	248,0	-382,1	-421,3	382,1	421,3	281,7	357,8
H ₂ /Ni _{hd} CNC ₃₀₀	257,7	248,7	-386,7	-424,6	386,7	424,6	290,2	362,4

Ekler kısmında Şekil A.14’de, diğer Ni modifiye edilmiş CNC yapılar için HOMO-LUMO görüntüleri verilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, yüksek yük transferi ile nanokoni yapılar da elektronların arttığı görülmektedir.



Şekil 4.25 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) $Ni_y CNC_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $Ni_y CNC_{300}$ yapıları.

Şekil 4.26’da yüksek adsorpsiyon etkileşimi gösteren $Ni_d CNC_{180}$ yapısının ESP görüntüleri verilmektedir. Adsorpsiyonun etkisi ile mavi rengin nanokoni üzerinde önemli oranda artması, elektrostatik potansiyeldeki yükselişi göstermektedir. Ekler kısmında Şekil A.15’de diğer Ni modifiye edilmiş CNC yapılar için ESP görüntüleri bulunmaktadır. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, yüksek adsorpsiyon etkileşim ile ESP haritalarında pozitif bölgeler genişlemiştir.

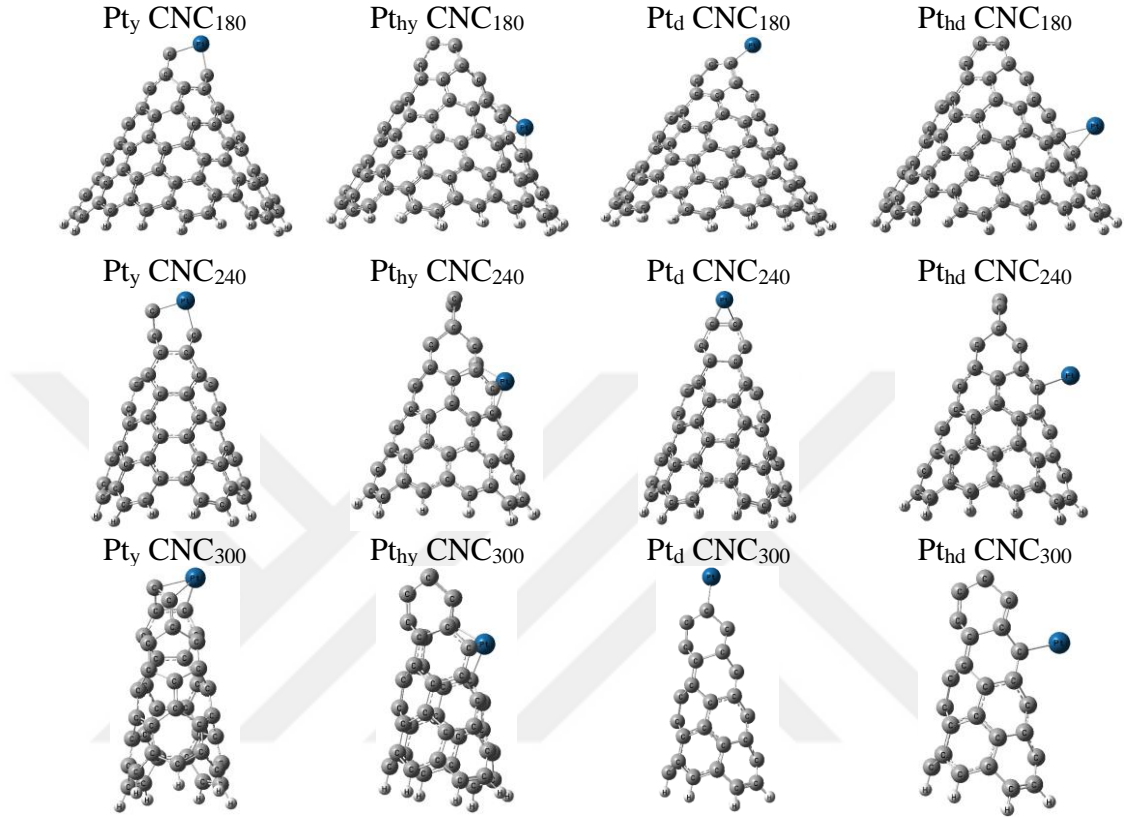


Şekil 4.26 : ESP görüntüleri; a) $Ni_d CNC_{180}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $Ni_d CNC_{180}$ yapıları.

4.1.6 Platin atomu ile modifikasyon

CNC yapılarının tepe ve halka kısımlarından Pt atomunun modifikasyonu ile oluşturulan yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Pt atomu ile

modifiye edilmiş CNC yapıların denge geometrisine ulaşmak için optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda en düşük enerjili SM değerleri kullanılmış ve toplam yük sıfır olarak kabul edilmiştir. Pt modifiye edilmiş CNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.27’de gösterilmektedir.



Şekil 4.27 : Pt modifiye edilmiş CNC yapılar.

Optimize edilmiş yapıların içindeki Pt-C bağ uzunlukları Çizelge 4.17’de sunulmuştur. Hesaplamalar, Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarındaki Pt-C bağ uzunluklarının 1,88-2,12 Å arasında olduğunu göstermektedir. Önceden yapılan Pt ile modifiye edilmiş CNC çalışmalarında Pt-C bağ uzunluğu 1,91-2,22 Å aralığında bulunmuştur (Yodsın vd., 2018 ; Yodsın vd., 2019; Rungnim vd., 2018). Bağ uzunluklarının literatürle uyumu, optimize edilen yapıların kararlı olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekans değerlerinde negatif frekansların tespit edilmemesi, bu sonucu desteklemektedir. Pt modifiye edilmiş CNC yapısının oluşum enerjileri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$E_f = \frac{Pt_CNC - N_{Pt} * Pt - N_C * C - N_H * H}{N_{Pt} + N_C + N_H} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; E_f oluşum enerjisini, Pt_CNC Pt modifiye edilmiş CNC yapısının enerjisini, N atomların sayısını, Pt, C ve H simgeleri ise atomların enerjilerini göstermektedir. Pt_y CNC₁₈₀, Pt_{hy} CNC₁₈₀, Pt_d CNC₁₈₀ ve Pt_{hd} CNC₁₈₀ yapılarının oluşum enerji değerleri -612,3, -634,1, -613,2 ve -611,7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Pt modifiye edilmiş yapılarda elde edilen oluşum enerjisi değerlerinin negatif olması, yapıların termodinamik olarak uygun ve geometrik olarak stabil olduğunu göstermektedir. Pt ile modifiye edilmiş yapılar üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonu sonrası yapıların nihai geometrileri Şekil 4.28'de görülmektedir. Çizelge 4.17'deki adsorpsiyon enerjisi ve entalpi değerlerine bakıldığında, Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarının yüksek adsorpsiyon etkileşimine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu yapılar üzerindeki hidrojenin adsorpsiyon entalpi değerlerinin hidrojenin sıvılaştırma entalpisi (0.9 kJ/mol)'nin çok daha düşük olduğu gerçeği, bu yapıların iyi bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerleri, Pt atomunun halkadan yüklendiği CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapıları dışında diğer yapılar üzerinde adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşebileceğini belirtmektedir.

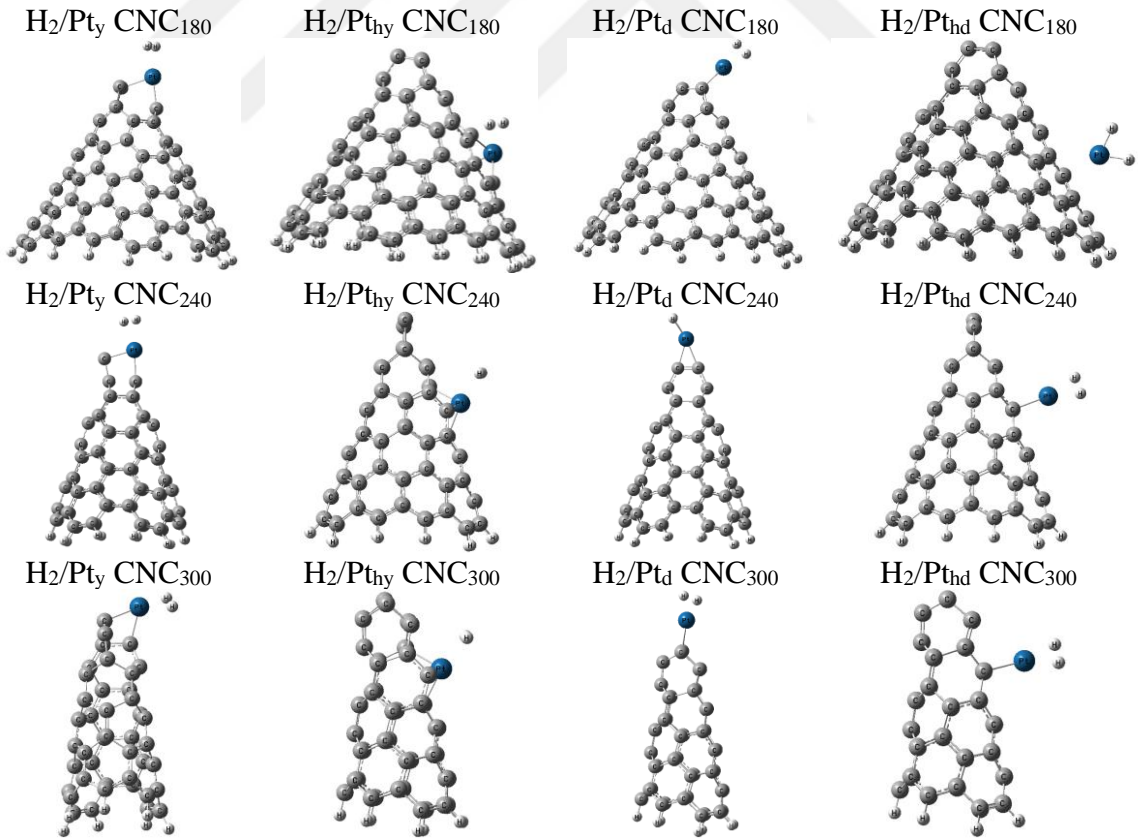
Çizelge 4.17 : Pt ile modifiye edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Pt-C	H ₂ /Pt-CNC	Pt-H	Pt	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
Pt_y CNC ₁₈₀	1,90, 2,08	1,94, 2,03	1,90	0,546	0,308	0,116	-30,9	-33,4	-3,4
Pt_{hy} CNC ₁₈₀	1,90, 1,97	1,93, 2,00	2,09	0,668	0,545	0,109	-115,9	-118,4	-85,6
Pt_d CNC ₁₈₀	1,98, 1,98	2,03, 2,04	1,76	0,546	0,149	0,111	-61,7	-64,2	-32,3
Pt_{hd} CNC ₁₈₀	2,11, 2,12	2,31, 2,60	1,53	0,208	-0,105	0,077	-141,8	-144,3	-112,1
Pt_y CNC ₂₄₀	1,88, 1,94	1,94, 1,98	1,90	0,350	0,176	0,119	-43,2	-45,7	-10,2
Pt_{hy} CNC ₂₄₀	1,96, 2,04	1,99, 2,07	1,93	0,588	0,324	0,137	-27,0	-29,5	5,3
Pt_d CNC ₂₄₀	1,98, 1,98	1,98, 2,04	1,67	0,245	0,185	0,082	-82,1	-84,6	-51,9
Pt_{hd} CNC ₂₄₀	2,04, 2,04	2,13, 2,13	1,69	0,240	0,033	0,116	-82,0	-84,5	-52,8
Pt_y CNC ₃₀₀	2,00, 2,05	2,01, 2,02	1,72	0,525	0,211	0,135	-49,2	-51,6	-20,4
Pt_{hy} CNC ₃₀₀	1,91, 1,98	1,92, 2,03	1,96	0,510	0,268	0,143	-22,2	-24,7	9,8
Pt_d CNC ₃₀₀	2,01, 2,01	2,01, 2,07	1,75	0,321	0,242	0,109	-68,3	-70,8	-36,9
Pt_{hd} CNC ₃₀₀	2,02, 2,02	2,07, 2,08	1,74	0,273	0,153	0,108	-69,8	-72,3	-40,9

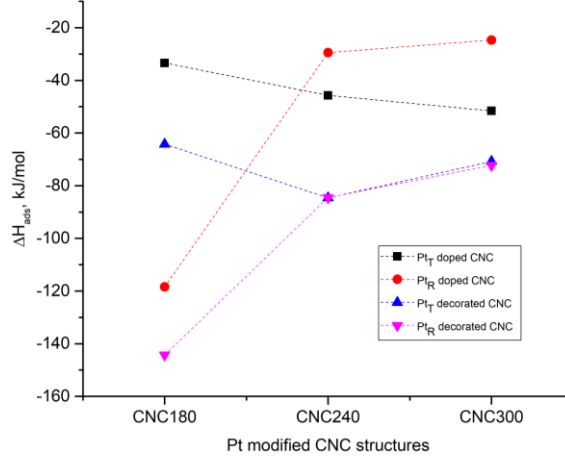
Adsorpsiyon enerjisi değerlerinin değerlendirilmesinde, Pt_{hd} CNC yapısında en düşük adsorpsiyon enerjisi değerlerine ulaşılmıştır. Ancak, bu yapının üzerinde hidrojen

molekülünün ayrışması, bu yapının bir hidrojen depolama malzemesi olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu zorluklar, fiziksel adsorpsiyon gibi tamamen tersine çevrilebilme ve basit gaz şarj/boşaltma prosedürünü gerçekleştirememeye yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, Pt_{hy} CNC₁₈₀ yapısı bu çalışmada en çok hidrojen adsorpsiyon etkileşimi gösteren malzemesi olarak düşünülebilir. Aynı zamanda Pt_{hd} CNC₁₈₀ yapısının hidrojenasyon gibi çalışmalarda iyi bir katalizör özelliği gösterebileceği değerlendirilmektedir.

Hidrojen molekülüne en yüksek etkileşim gösteren iki yapı olan Pt_{hy} CNC₁₈₀ ve Pt_{hy} CNC₁₈₀ için BSSE enerji değerleri karşı denge yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Pt_{hy} CNC₁₈₀ ve Pt_{hy} CNC₁₈₀ yapılar için BSSE enerji değerleri sırasıyla 2,56 ve 2,26 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler, BSSE düzeltmesinin bu tür hesaplamalar üzerinde çok küçük bir etkiye sahip olduğu yönünde literatürde daha önce bildirilen sonucu desteklemektedir (Kobko ve Dannenberg, 2001; Vessaly vd., 2019). Aynı zamanda, karşılaştırma yapmak için adsorpsiyon entalpi değerleri de Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.28 : Hidrojen adsorplanmış Pt modifiye edilmiş CNC yapılar.



Şekil 4.29 : Pt modifiye edilmiş CNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri.

Şekil 4.29'daki sonuçlar karşılaştırıldığında, tepe bölgesinde yapılan modifikasyonlar ile oluşturulan yapılar için açı arttıkça entalpi değerinin azaldığı görülmektedir. Pt atomunun tepeden dekore edildiği yapılarda ise en iyi sonuç CNC₂₄₀ yapısında elde edilmiştir. Yodsın vd. (2018) Pt dekore edilmiş CNC yapıları üzerinde hidrojenin adsorpsiyonunu ve difüzyonunu incelediklerinde, en düşük bağlanma enerjisini CNC₂₄₀ yapısı üzerinde bulmuşlardır. Pt atomunu dekore edilerek oluşturulan CNC yapılarının, yükleme yapılanların aksine daha düşük adsorpsiyon entalpi değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, CNC yapılarında hidrojen molekülünün halka üzerindeki etkileşiminin eğilim açısının artmasıyla azalması ilginç bir sonuç olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum, Pt atomunun halka üzerinde tepeye göre daha iyi etkileşim göstermesi ile açıklanabilir.

Şekil 4.29'daki dekore ile modifikasyonda, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ eğilim açıları arasındaki etkileşimin birbirine daha yakın olduğu, CNC₁₈₀ eğim açısında ise diğerlerine göre daha yüksek etkileşim olduğu keşfedilmiştir. Daha önceki çalışmalarda, hidrojen etkileşiminin CNC₃₀₀ ve CNC₂₄₀ yapılarında diğer CNC yapılarına göre daha iyi olduğu bulunmuştur (Gotzias vd., 2011; Yodsın vd., 2018). Ancak, sadece CNC yapılarının üst bölgelerindeki hidrojen etkileşimleri incelenmiştir. Bu çalışmada, Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen etkileşimi ayrıca halka kısmında da incelenmiş ve en düşük adsorpsiyon entalpi değeri CNC₁₈₀ yapısında elde edilmiştir. Hidrojen molekülünün Pt ile modifiye edilmiş CNT Fellah (2019), grafen Singla vd. (2021) ve grafen kuantum noktası Sharma vd. (2020) yapıları üzerindeki adsorpsiyon enerji değerleri sırasıyla -5.4, -9.1 ve 25.5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarının adsorpsiyon enerji değerlerinin diğer karbon

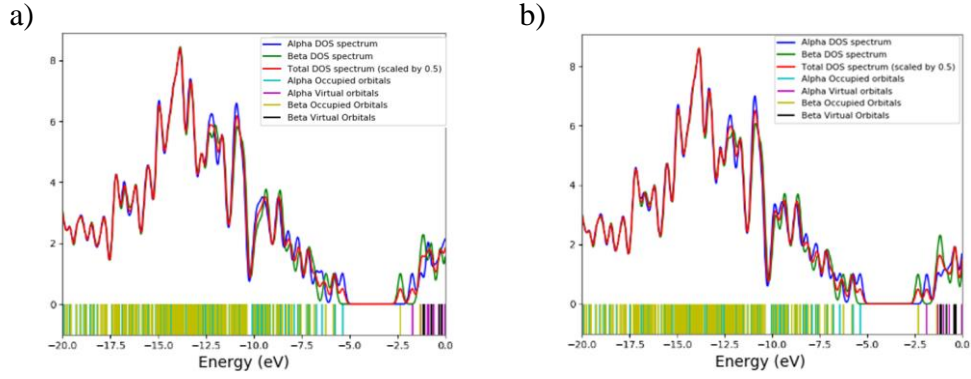
nano yapılarına göre üstün olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.17'de, yapıların ve hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon öncesi ve sonrası NBO yük değerleri yer almaktadır. Adsorpsiyon sonrasında, hidrojen moleküllerinin yük değerleri pozitif hale geldi ve CNC yapılarının yükleri azaldı. Bu sonuçlar, yük transferinin adsorbe edilmiş hidrojen moleküllerinden Pt-modifiye edilmiş yapılarına olduğunu göstermektedir. Her bir yapıdaki yük transferi değerlerinin yüksek olması, yapılar üzerinde yüksek adsorpsiyon etkileşimini desteklemektedir.

Çizelge 4.18'de, yapılar üzerindeki hidrojen adsorpsiyonu için HOMO ve LUMO enerji değerleri ile E_g ve Φ değerleri de verilmektedir. Pt atomunun tepeden dekore edildiği yapılarda E_g değerlerinde azalmalar oluşmuştur. Ayrıca en yüksek hidrojen etkileşimi gösteren yapı olan $Pt_{hy} CNC_{180}$ yapısında da $-15,8$ kJ/mol'lük azalma meydana gelmiştir. Bu yapı elektronik sensör özelliği gösterse de, E_g değerinde $\sim 4\%$ 'lük bir azalma olmuştur. Bu sebeple iyi bir sensör olarak kabul edilemez. Φ değerlerinde ise önemli bir değişim görülmemektedir.

Kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilitiklik değerleri HOMO-LUMO değerlerinden yararlanılarak hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.19'da listelenmiştir. Pt modifiye edilmiş CNC yapılarında yüksek adsorpsiyon etkileşimleri ile birlikte η , μ , χ ve ω değerlerinde ciddi değişimler meydana gelmiştir.

Adsorpsiyon sonrası yapıların E_g değerlerindeki değişimler, DOS grafikleri de değerlendirildi. Şekil 4.30'da, $Pt_{hy} CNC_{180}$ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki DOS grafikleri gösterilmektedir. Adsorpsiyon işleminden sonra E_g değerindeki hafif düşüş, bu yapının düşük elektriksel iletkenliğini doğrulamaktadır. Ekler kısmında Şekil A.16'da diğer Pt modifiye edilmiş CNC yapılar için de DOS grafikleri gösterilmektedir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, sensör özelliğine sahip olan yapılar olan $Pt_d CNC_{240}$ ve $Pt_d CNC_{300}$ 'ün DOS grafiklerinde orbitallerde az da olsa sola doğru kayma bulunmaktadır. Diğer yapılar için ise bir değişim söz konusu değildir.

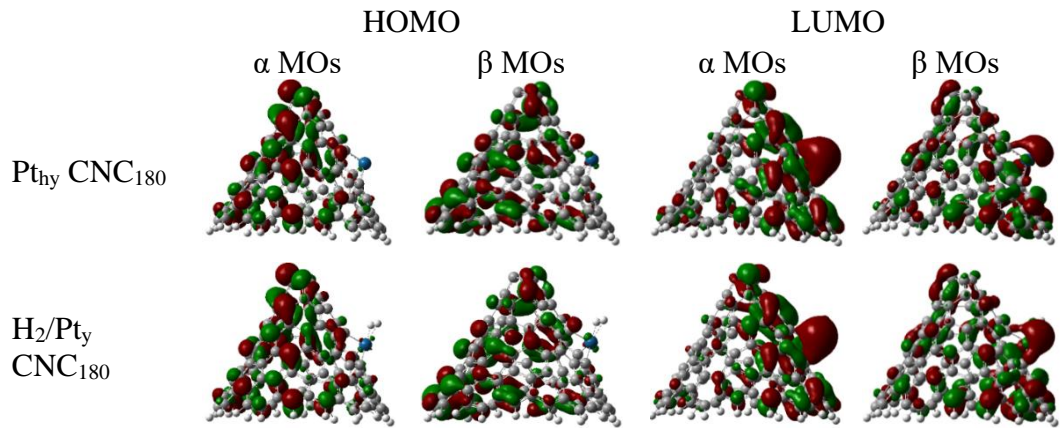
$Pt_{hy} CNC_{180}$ yapısındaki yük transferinin dağılımını açıklamak için, hidrojen etkileşimi öncesinde ve sonrasında HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.31'de sunulmaktadır. HOMO-LUMO görsellerinde, Pt atomu $Pt_{hy} CNC_{180}$ yapısında bir elektron verici olarak konumlandı. LUMO'lar Pt atomu üzerinde yoğunlaşırken, HOMO'lar nanokoni yapısının diğer bölgelerine yerleşmiştir.



Şekil 4.30 : DOS görüntüleri; a) Pt_{Hy} CNC_{180} ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{Hy} CNC_{180} yapıları.

HOMO-LUMO görüntülerinde, yük transferinin hidrojen molekülünden yapıya gerçekleştiği göz önüne alındığında, bu elektronların dağılımı adsorpsiyon sonrasında daha belirgin hale gelmektedir. Diğer Pt modifiye edilmiş CNC yapılar için de yük transferinden dolayı nanokoniye doğru yönelim Ekler kısmında Şekil A.17’de görülmektedir.

Pt_{Hy} CNC_{180} yapısı üzerindeki ESP dağılımları ve hidrojen etkileşimi sonrası durum Şekil 4.32’de gösterilmektedir. Optimize edilmiş Pt_{Hy} CNC_{180} yapısındaki pozitif bölgeler, Pt yüklenmiş bölgede yoğunlaşmışken, negatif bölgeler metal atomundan uzakta bulunmaktadır. Hidrojen etkileşimi sonrasında nanokonideki mavi bölgelerin daha da artması, elektrostatik potansiyelde artışı göstermektedir. Bu durum, HOMO-LUMO temsillerinde bulunan elektron dağılımındaki sonuçlarla da benzerdir. Diğer yapılar için ESP görüntüleri de Şekil A.18’de gösterilmiştir. Pt modifiye edilmiş CNC yapılarıdaki yüksek etkileşim, Şekil A.18’de de görülmektedir.



Şekil 4.31 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Pt_{Hy} CNC_{180} ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{Hy} CNC_{180} yapıları.

Çizelge 4.18 : Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _y CNC ₁₈₀	-530,0	-569	-149,0	-218	381,2	353,9			-339,5	-391,7	339,5	391,7	2,0	0,0
H ₂ /Pt _y CNC ₁₈₀	-544,0	-569	-149,0	-215	394,7	353,7	13,5	-0,2	-346,3	-391,7	346,3	391,7		
Pt _{hy} CNC ₁₈₀	-518,0	-562	-167,0	-226	351,2	338,3			-342,5	-394,1	342,5	394,1	1,1	-0,6
H ₂ /Pt _{hy} CNC ₁₈₀	-518,0	-561	-179,0	-224	335,4	336,9	-15,8	-1,4	-346,3	-391,7	346,3	391,7		
Pt _d CNC ₁₈₀	-562,0	-	-162,0	-	399,8	-			-361,9	-	361,9	-	0,4	-
H ₂ /Pt _d CNC ₁₈₀	-558,0	-	-169,0	-	388,2	-	-11,6	-	-363,4	-	363,4	-		
Pt _{hd} CNC ₁₈₀	-560,0	-	-171,0	-	388,9	-			-365,4	-	365,4	-	3,7	-
H ₂ /Pt _{hd} CNC ₁₈₀	-585,0	-	-173,0	-	411,3	-	22,4	-	-379,1	-	379,1	-		
Pt _y CNC ₂₄₀	-605,0	-	-172,0	-	433,5	-	9,4	-	-388,7	-	388,7	-	-2,5	-
H ₂ /Pt _y CNC ₂₄₀	-600,0	-	-157,0	-	442,9	-			-378,9	-	378,9	-		
Pt _{hy} CNC ₂₄₀	-612,0	-	-172,0	-	439,8	-	-3,0	-	-392,3	-	392,3	-	-0,1	-
H ₂ /Pt _{hy} CNC ₂₄₀	-610,0	-	-173,0	-	436,8	-			-391,8	-	391,8	-		
Pt _d CNC ₂₄₀	-604,0	-601,0	-137,0	-187,0	466,8	414,2			-355,6	-461,7	355,6	461,7	0,6	0,4
H ₂ /Pt _d CNC ₂₄₀	-603,0	-600,0	-149,0	-192,0	454,2	408,8	-12,6	-5,4	-357,7	-463,8	357,7	463,8		
Pt _{hd} CNC ₂₄₀	-610,0	-608,0	-151,0	-189,0	459,5	419,4			-380,3	-398,3	380,3	398,3	2,4	1,9
H ₂ /Pt _{hd} CNC ₂₄₀	-615,0	-613,0	-164,0	-199,0	451,5	414,8	-7,0	-4,6	-389,6	-405,9	389,6	405,9		

Çizelge 4.18 (devam) : Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

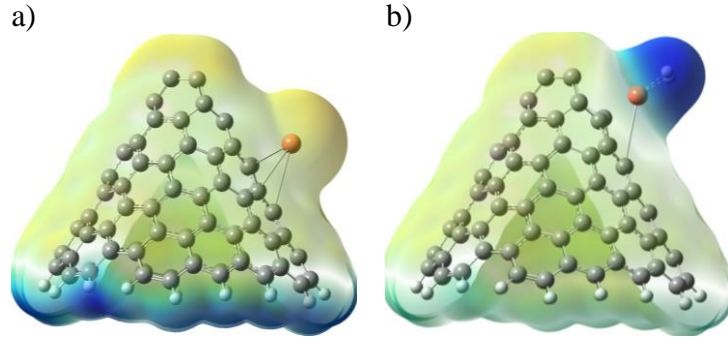
MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _y CNC ₃₀₀	-639,0	-658,0	-155,0	-175,0	483,5	482,4	20,0	8,01	-397,1	-416,6	397,1	416,6	-2,1	0,8
H ₂ /Pt _y CNC ₃₀₀	-640,0	-665,0	-137,0	-175,0	503,5	490,4			-388,6	-420,0	388,6	420,0		
Pt _{hy} CNC ₃₀₀	-647,0	-688,0	-158,0	-190,0	489,1	498,5			-402,2	-438,9	402,2	438,9		
H ₂ /Pt _{hy} CNC ₃₀₀	-651,0	-668,0	-149,0	-187,0	502,3	480,4	13,2	-18,1	-400,1	-427,6	400,1	427,6	-0,5	-2,6
Pt _d CNC ₃₀₀	-641,0	-677,0	-120,0	-174,0	521,5	502,5	-17,0	1,0	-380,3	-425,6	380,3	425,6		
H ₂ /Pt _d CNC ₃₀₀	-639,0	-675,0	-135,0	-172,0	504,4	503,5			-387,1	-423,3	387,1	423,3	1,8	-0,5
Pt _{hd} CNC ₃₀₀	-653,0	-681,0	-130,0	-172,0	522,5	491,5			-391,3	-434,8	391,3	434,8		
H ₂ /Pt _{hd} CNC ₃₀₀	-655,0	-684,0	-138,0	-187,0	517	497,4	-5,5	5,9	-396,3	-435,6	396,3	435,6	1,3	0,2

Çizelge 4.19 : Pt ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _y CNC ₁₈₀	190,6	176,9	-340,0	-392,0	333,5	391,7	302,3	433,5
H ₂ /Pt _y CNC ₁₈₀	197,4	176,8	-346,0	-392,0	346,3	391,7	303,8	433,8
Pt _{hy} CNC ₁₈₀	175,6	167,7	-343,0	-394,0	342,5	394,1	334,1	463,0
H ₂ /Pt _{hy} CNC ₁₈₀	169,1	168,5	-349,0	-392,0	348,5	392,3	303,8	433,8
Pt _d CNC ₁₈₀	199,9	-	-362,0	-	361,9	-	327,5	-
H ₂ /Pt _d CNC ₁₈₀	194,1	-	-363,0	-	363,4	-	340,2	-
Pt _{hd} CNC ₁₈₀	194,4	-	-365,0	-	365,4	-	343,3	-
H ₂ /Pt _{hd} CNC ₁₈₀	205,6	-	-379,0	-	379,1	-	349,3	-
Pt _y CNC ₂₄₀	216,7	-	-389,0	-	388,7	-	348,4	-
H ₂ /Pt _y CNC ₂₄₀	221,5	-	-379,0	-	378,9	-	324,1	-
Pt _{hy} CNC ₂₄₀	219,9	-	-392,0	-	392,3	-	350,0	-
H ₂ /Pt _{hy} CNC ₂₄₀	218,4	-	-392,0	-	391,8	-	351,4	-
Pt _d CNC ₂₄₀	233,4	207,1	-371,0	-394,0	370,6	394,2	338,6	599,5
H ₂ /Pt _d CNC ₂₄₀	227,1	204,4	-376,0	-396,0	375,9	395,9	342,8	604,5
Pt _{hd} CNC ₂₄₀	229,7	209,7	-380,0	-398,0	380,3	398,3	314,8	378,3
H ₂ /Pt _{hd} CNC ₂₄₀	225,8	207,4	-390,0	-406,0	389,6	405,9	336,2	397,2

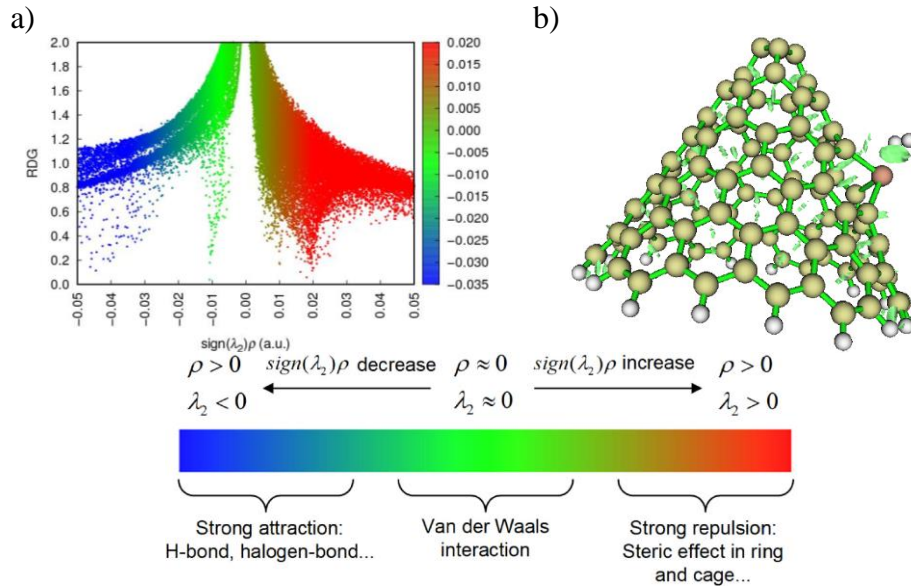
Çizelge 4.19 (devam) : Pt ile modifiye edilmiş CNC η , μ , χ ve ω değerleri.

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _y CNC ₃₀₀	241,8	241,2	-397,0	-417,0	397,1	416,6	326,1	359,7
H ₂ /Pt _y CNC ₃₀₀	251,7	245,2	-389,0	-420,0	388,6	420,0	300,0	359,7
Pt _{hy} CNC ₃₀₀	244,5	249,3	-402,0	-439,0	402,2	438,9	330,8	386,5
H ₂ /Pt _{hy} CNC ₃₀₀	251,2	240,2	-400,0	-428,0	400,2	427,6	318,8	380,5
Pt _d CNC ₃₀₀	260,7	251,3	-380,0	-426,0	380,3	425,6	277,3	360,4
H ₂ /Pt _d CNC ₃₀₀	252,2	251,7	-387,0	-423,0	387,1	423,3	297,0	355,8
Pt _{hd} CNC ₃₀₀	261,2	245,7	-391,0	-435,0	391,3	434,8	293,1	384,6
H ₂ /Pt _{hd} CNC ₃₀₀	258,5	248,7	-396,0	-436,0	396,3	435,6	303,7	381,5



Şekil 4.32 : ESP görüntüleri; a) Pt_{th} CNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{th} CNC₁₈₀ yapıları.

Hidrojen ve nanokoni arasında gerçekleşen etkileşim türünü belirlemek için RDG analizi kullanıldı. Şekil 4.33, Pt_{th} CNC₁₈₀ üzerindeki hidrojen adsorpsiyonu için RDG saçılma grafiklerini ve RDG izoyüzeylerini göstermektedir. Birbirlerini iten etkileşimler, güçlü etkileşimler ve Van der Waals (vdW) etkileşimleri sırasıyla kırmızı, mavi ve yeşil renklerle temsil edilir. Pt_{th} CNC₁₈₀ üzerindeki hidrojen etkileşiminin RDG analizi incelendiğinde, vdW etkileşimlerinin sıfıra yakın bir değere sahip yeşil bir renk ile oluştuğu görülmektedir. RDG'nin saçılma grafiği ve izoyüzey haritası, hidrojen molekülü ile Pt_{th} CNC₁₈₀ yapısı arasındaki etkileşimin genellikle vdW tipi etkileşimlerle oluştuğunu açıklamaktadır.

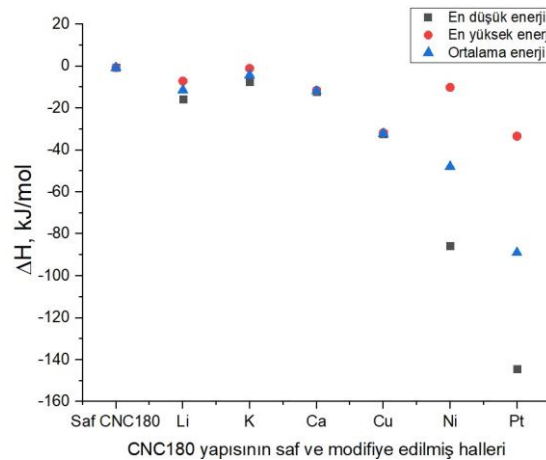


Şekil 4.33 : Hidrojen adsorplanmış Pt_{th} CNC₁₈₀ için; a) RDG saçılma grafiği ve b) RDG izoyüzeyleri.

4.1.7 CNC yapılarında adsorpsiyon enerji değerlerinin kıyaslanması

CNC'nin saf yapılarında ve metal modifiye edilerek elde edilen yapılar üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra adsorpsiyon enerjilerinin kıyaslanması, sonuçları yorumlamak bakımından önem arz etmektedir. CNC₁₈₀ yapısı için saf halinin ve metal atomları ile modifikasyondan sonra elde edilen adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.34'de verilmektedir. Bu karşılaştırmada, yapılar üzerinde elde edilen en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri baz alınmıştır.

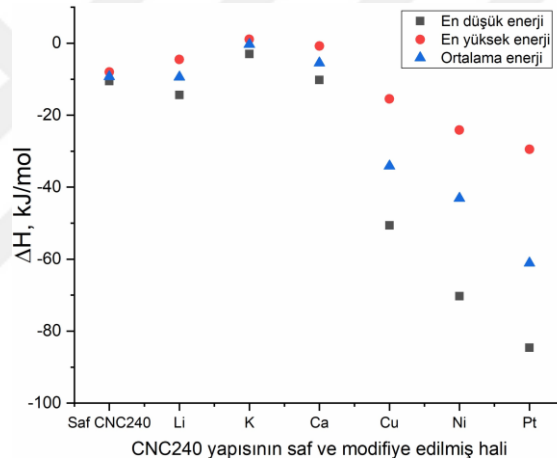
Şekil 4.34 incelendiğinde, saf CNC₁₈₀ yapısı üzerinde hidrojenin zayıf olan etkileşimi metal atomu modifikasyonu ile geliştiği görülmektedir. K atomu ile modifikasyon CNC yapısının hidrojen etkileşimi çok az etkilemiştir. Li ve Ca atomları ile modifikasyonda ise daha iyi sonuçlar vardır. Ancak bu yapılar için de elde edilen sonuçlar, hidrojen molekülünün adsorpsiyon/desorpsiyon hızı için istenilen enerji değerleri aralığının (-19,3 ile -67,5 kJ/mol) dışındadır (Shajahan vd., 2022). Geçiş metal atomlarının modifikasyonu ise CNC yapısının hidrojen etkileşimini önemli ölçüde artırmıştır. Bu artışın sebebi, geçiş metal atomları ile hidrojen molekülü arasında gerçekleşen Kubas etkileşiminden dolayıdır (Singla ve Jaggi, 2021). Pt atomu ile modifikasyonda en düşük enerjiye sahip değerin çok düşük olması, bu yapı üzerinde hidrojen molekülünün ayrışmasıdır. Cu ve Ni atomunun modifikasyonu ile elde edilen ortalama enerji değerleri istenilen enerji değeri aralığına düşmektedir. Pt atomu için ise ortalama enerji değeri biraz daha düşük olmasına rağmen adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmaları için umut vermektedir.



Şekil 4.34 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, CNC₁₈₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

Şekil 4.35'te, CNC₂₄₀ yapısının saf hali ve metal atomları tarafından modifiye edildikten sonra elde edilen hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada, her yapı için en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri temel alınmıştır.

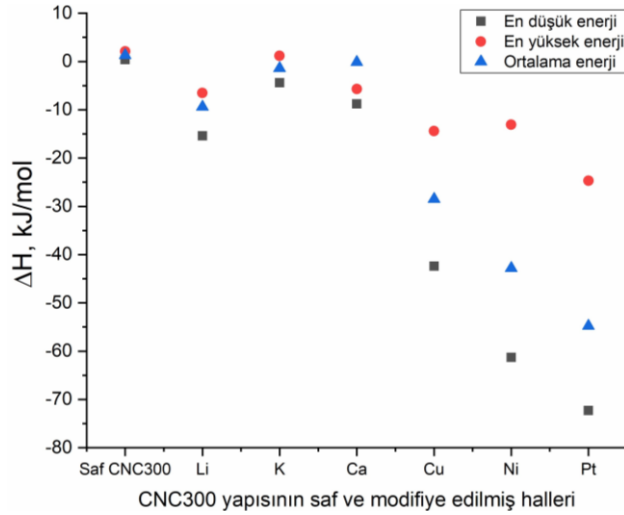
Şekil 4.35'de entalpi değerleri karşılaştırması incelendiğinde, saf CNC₂₄₀ yapısının hidrojen etkileşimine alkali metal atomu modifikasyonunun etkisi olmamıştır. Bu sebeple alkali metal atomu başarısız sonuç vermiştir. Geçiş metal atomları modifiyesi ise CNC yapısının hidrojen adsorpsiyonunu bariz bir şekilde artırmıştır. Bu metal atomları ile elde edilen düşük adsorpsiyon enerji değerleri Kubas etkileşimine dayanmaktadır (Singla ve Jaggi, 2021). Ayrıca, Cu, Ni ve Pt atomları ile modifikasyonda elde edilen ortalama enerji değerleri, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı için istenilen enerji değerlerini karşılamaktadır.



Şekil 4.35 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, CNC₂₄₀ yapıları için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

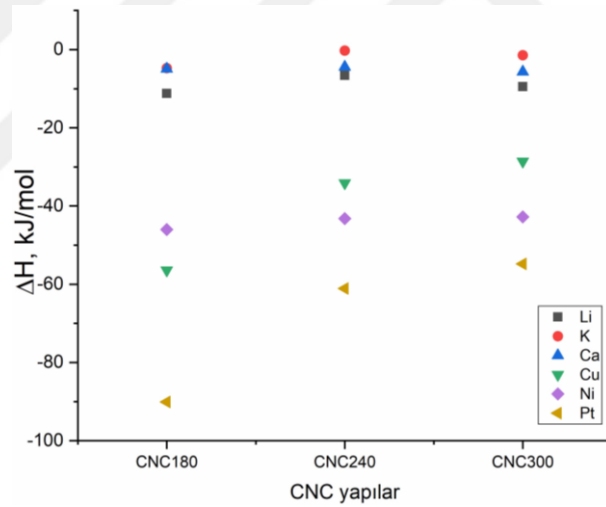
Şekil 4.36'da, CNC₃₀₀ yapısının saf hali ile metal atomları tarafından modifiye edildikten sonra elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri arasında bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu karşılaştırmada, her yapı için en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri üzerine odaklanılmıştır.

Şekil 4.36'da saf CNC yapısına alkali metal atomları modifiye edildiğinde hidrojen adsorpsiyonunun bir miktar geliştiği görülmektedir. Ancak, alkali metal atomlarının modifikasyonu istenilen etkiyi göstermemiştir. Geçiş metal atomlarında ise ortalama enerji değerleri, adsorplama ve desorplama kabiliyeti için istenilen enerji değerlerini karşılamaktadır. Geçiş metal atomlarının bu üstünlüğü, Kubas etkileşimi sayesinde (Singla ve Jaggi, 2021).



Şekil 4.36 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, CNC₃₀₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

CNC₁₈₀, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapılarına alkali ve geçiş metal atomları modifikasyonu ile elde edilen yapılar için ortalama hidrojen adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırılması ise Şekil 4.37’de verilmektedir.



Şekil 4.37 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, CNC yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

Şekil 4.37’de, üç farklı eğilim açısı için alkali metal atomları ile elde edilen adsorpsiyon enerji değerleri oldukça yüksek görünmektedir. Bu değerler, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin hızı için gereken enerji değerlerine ulaşamadığını göstermektedir. Özellikle Li atomu modifikasyonunun, K ve Ca modifikasyonlarına göre daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Öte yandan, geçiş metal atomları modifikasyonu, CNC yapılarının hidrojen ile etkileşimini belirgin bir şekilde iyileştirmiştir. Entalpi değerlerine bakıldığında, yalnızca CNC₁₈₀ yapısında Pt

atomunun ortalama enerji değerinin adsorpsiyon/desorpsiyon hızı için istenilen enerji değerinden biraz daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, Pt ile modifiye edilmiş CNC₁₈₀ yapısında hidrojenin ayrışmasıyla ilgilidir. Pt modifikasyonu, CNC yapılarının hidrojen etkileşimini önemli ölçüde artırarak çok düşük adsorpsiyon enerji değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır. En düşük adsorpsiyon enerji değerlerine CNC₁₈₀ yapısında ulaşılmıştır. Ancak, literatürdeki önceki çalışmalarda en iyi sonuçlar CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapılarında tespit edilmiştir (Yodsın vd., 2018; Gotzias vd., 2011). Bunun sebebi önceki çalışmalarda sadece CNC yapıların tepe bölgeleri üzerinde hidrojen molekülünün etkileşiminin incelenmesidir. Bu tez de yaptığımız çalışmada ise, halka üzerinde etkileşiminin oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.

4.1.8 CNC yapılarda hidrojen depolama çalışmaları

Düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olan metal atomları ile modifiye edilmiş CNC yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri hesaplandı. Bu yapılar oldukça büyük olduğundan, her bir yapı üzerinde birden fazla metal atomu modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar yapılırken ilk olarak bir metal atomu modifikasyonunun kaç tane hidrojen molekülünü adsorbe edebildiği belirlenmiştir.

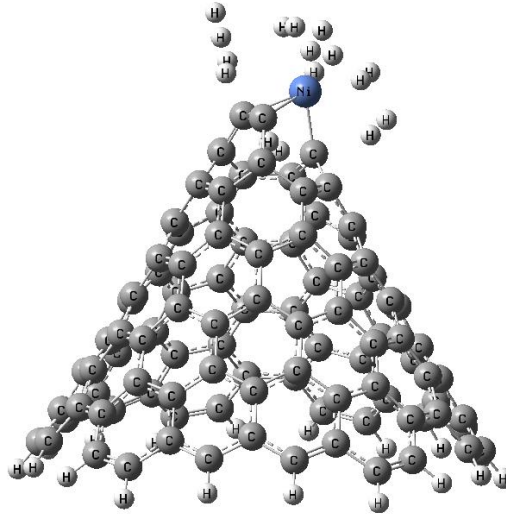
Ni yüklenmiş CNC₁₈₀ yapısı üzerinde sekiz tane hidrojen molekülünün adsorpsiyonun gerçekleşmiştir. Elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri Çizelge 4.20'de verilmektedir.

Ni_y-CNC₁₈₀ yapısı üzerinde birden fazla hidrojen molekülünün adsorpsiyonu gerçekleştiğinde, hidrojen adsorpsiyonu için yapı üzerindeki her bir hidrojen molekülü için ortalama adsorpsiyon entalpi değerleri Eşitlik 3.5 ile hesaplanır. Sekiz hidrojen molekülü adsorbe edildiğinde, ortalama adsorpsiyon entalpi değeri her bir hidrojen molekülü için 6,3 kJ/mol olarak bulundu.. Aslında, bu değer daha fazla hidrojenin adsorbe edilebileceğini gösterse de, dokuzuncu hidrojen molekülünün adsorpsiyonunda büyük hayali IR frekansları gözlemlenmiş ve son eklenen hidrojen yapıdan uzaklaşmıştır. Sekiz hidrojen molekülünün adsorbe olduğu Ni-CNC yapısı Şekil 4.38'de sunulmuştur.

Çizelge 4.20 : Ni_y CNC₁₈₀ yapısı üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon entalpi değerleri.

Adsorbe olan hidrojen moleküllerinin sayısı	Adsorpsiyon Entalpi değerleri (kJ/mol)
1	-27.8
2	-18.9
3	-12.9
4	-10.7
5	-10.5
6	-7.5
7	-6.8
8	-6.3

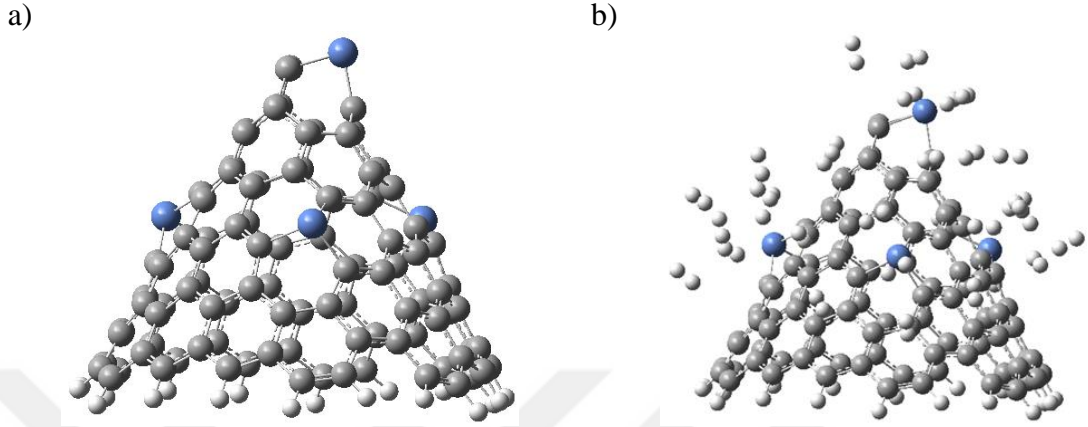
CNC₁₈₀ yapısı büyük bir yapı olduğu için birden fazla noktadan modifikasyon gerçekleştirilebilir. CNC₁₈₀ yapısı üzerine birbirlerine yaklaşık olarak eşit uzaklıklarda dört Ni atomu yükleme yöntemi ile modifiye edildi. Denge geometrisini elde etmek için optimizasyon hesaplamasıyla dört Ni atomu ile modifiye edilmiş CNC yapısının (4Ni-CNC) optimizasyonu yapıldı. Optimize edilmiş 4Ni-CNC yapısı Şekil 4.39a'da gösterilmiştir.



Şekil 4.38 : 8 hidrojen molekülü adsorplanmış Ni_y CNC₁₈₀ yapısının optimize geometrisi.

4Ni-CNC yapısının optimize edilmiş halinin hidrojen depolama kapasitesini bulmak için her bir Ni atomuna sekiz hidrojen molekülü yaklaştırıldı. Toplamda 32 hidrojen molekülü yapıya adsorbe edilmiştir. Hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonundan sonra, 4Ni-CNC yapısının ortalama adsorpsiyon entalpi değeri, her bir hidrojen molekülü için -5,6 kJ/mol olarak bulundu, ki bu değer sekiz hidrojen molekülünün yapının üzerine adsorbe edildiği durumdaki -6,3 kJ/ değerine çok yakındır. 4Ni-CNC yapısının

gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi Eşitlik 3.6'dan %4.3 olarak hesaplandı. Elde edilen yapı Şekil 4.39b'de gösterilmiştir. Bu değer DOE tarafından belirlenen 2020 hedefine yakındır. Hesaplanan depolama kapasitesi değeri farklı sıcaklık ve basınçlarda çalışılarak daha yüksek değerlere ulaşılabilir.



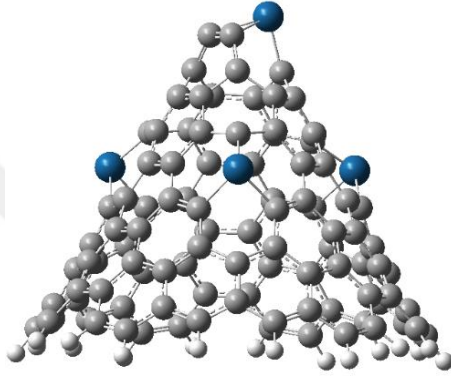
Şekil 4.39 : a) 4Ni-CNC yapısının optimize geometrisi b) otuz iki hidrojen molekülü adsorlandıktan sonra 4Ni-CNC yapısının geometrisi.

CNC₁₈₀ yapısının boyutu, birden fazla Pt atomunun modifikasyonuna olanak tanımaktadır. Bu bağlamda, CNC₁₈₀ yapısına birbirine eşit uzaklıklarda dört Pt atomu, CNC₁₈₀ yapısına yükleme yapılarak modifiye edildi (4Pt-CNC₁₈₀). Optimize edilmiş 4Pt-CNC₁₈₀ yapısı Şekil 4.40a'da verilmiştir. 4Pt-CNC₁₈₀ yapısının oluşum enerjisi denklem 4.1'den yararlanılarak -593,1 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuç, 4 Pt atomunun CNC yapısına modifikasyonunun termodinamik olarak uygun ve yapısal olarak stabil olduğunu göstermektedir. Bu optimize yapı üzerinde her bir Pt atomuna 12 hidrojen molekülü adsorbe edilerek optimize hesaplamalar sonucunda başarılı bir şekilde adsorpsiyon gerçekleştirildi. Toplamda, 4Pt-CNC₁₈₀ yapısında 48 hidrojen molekülünün adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. Elde edilen yapı Şekil 4.40b'de gösterilmiştir.

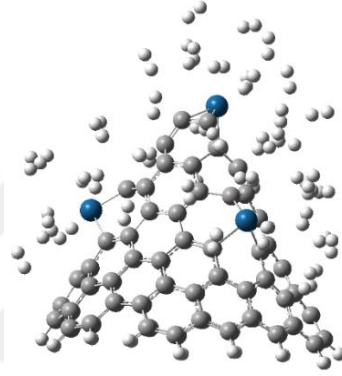
4Pt-CNC₁₈₀ yapısında 48 hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra, 4Pt-CNC₁₈₀ yapısındaki hidrojen adsorpsiyon entalpi değeri her bir hidrojen molekülü için -5,1 kJ/mol olarak bulundu. Bu değer hesaplanırken Eşitlik 3.5'den yararlanılmıştır. 4Pt-CNC₁₈₀ yapısının gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi, Eşitlik 3.6 kullanılarak %4,67 olarak hesaplanmıştır. DOE, ideal bir hidrojen depolama malzemesinin 2025 yılına kadar gravimetrik depolama kapasitesi olarak %4,5 ila %5,5 aralığına ulaşması gerektiğini açıklamıştır (Enerji, 2017). Bu nedenle, 4Pt-CNC₁₈₀ için elde edilen %4,67'lik değer, bu malzemenin gelecekte umut vadeden bir depolama malzemesi

olduğunu göstermektedir. Kim ve ark., deneysel olarak oda sıcaklığında ve 40 atm basınç altında mezopor grafen oksit üzerinde hidrojenin gravimetrik depolama kapasitesini %4,65 olarak raporlamışlardır (Kim vd., 2016). Reyhani ve ark., Co, Ni, Fe ve Pd ile dekore edilmiş CNT üzerinde hidrojen depolama kapasitesini sırasıyla %1,51, %1,75, %0,4 ve %7 olarak bulmuşlardır (Susi vd., 2017). Bu bulgular, Pt ile modifiye edilmiş CNC yapısını, ortam şartlarında yüksek gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine sahip olduğu için depolama malzemesi olarak öne çıkarmaktadır.

a)



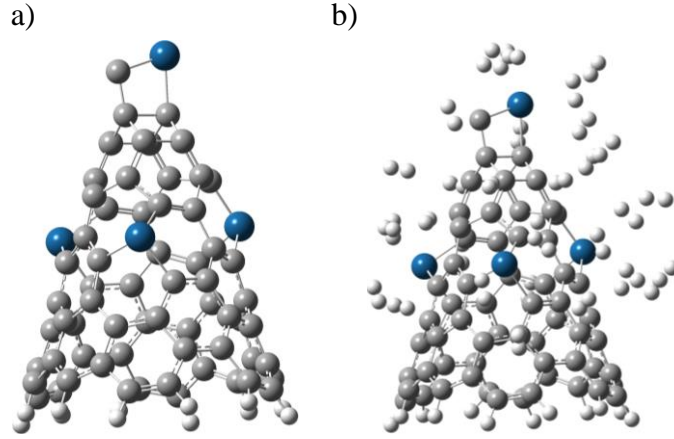
b)



Şekil 4.40 : Optimize geometrileri ; a) 4Pt-CNC₁₈₀ b) 48 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Pt-CNC₁₈₀ yapısı.

Pt modifiye edilmiş CNC₂₄₀ yapısının hidrojen kapasitesini belirlemek için, Pt_y CNC₂₄₀ yapısı üzerinde birden fazla hidrojen molekülü adsorpsiyonu yapılmıştır. Pt_y CNC₂₄₀ yapısı üzerinde sekiz tane hidrojen molekülü adsorbe olmuştur. Her bir hidrojen molekülü için adsorpsiyon entalpi değeri -6,9 kJ/mol olarak bulunmuştur. CNC₂₄₀ yapısı üzerinde dört tane Pt atomu eşit uzaklıklarda yüklenerek modifiye edilmiştir (4Pt-CNC₂₄₀). Optimize edilmiş 4Pt-CNC₂₄₀ yapısı Şekil 4.41a'da verilmiştir. Bu yapı üzerine 32 hidrojen molekülü yerleştirilerek adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Hidrojen molekülü başına elde edilen adsorpsiyon entalpi değeri -4,5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hidrojen molekülleri adsorplandıktan sonraki 4Pt-CNC₂₄₀ yapısının geometrisi Şekil 4.41b'de gösterilmiştir.

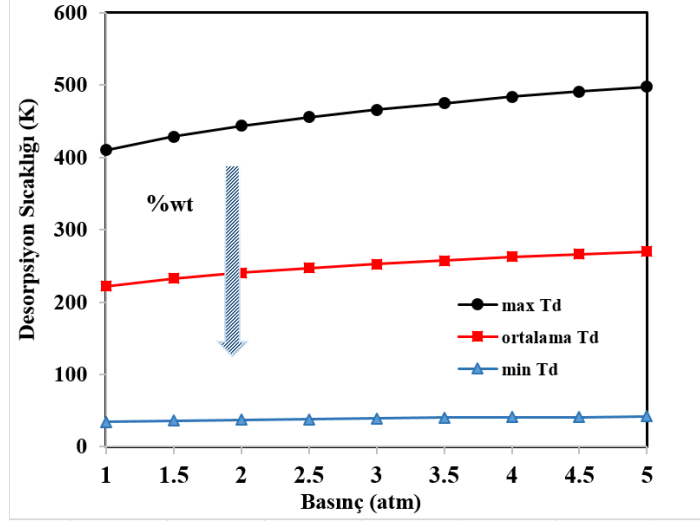
Eşitlik 3.6 kullanılarak, 4Pt-CNC₂₄₀ yapısının hidrojen depolama kapasitesi %3,96 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, DOE'nin 2025 hedefini sağlamamaktadır. Ancak, yapılan hesaplamaların ortam şartlarında olduğu düşünüldüğünde, bulunan sonucun önemli bir sonuç olduğu dikkate alınmalıdır.



Şekil 4.41 : Optimize geometrileri ; a) 4Pt-CNC₂₄₀ b) 32 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Pt-CNC₂₄₀ yapısı.

4.1.9 Pt modifiye edilmiş CNC yapılarda desorpsiyon sıcaklığının belirlenmesi

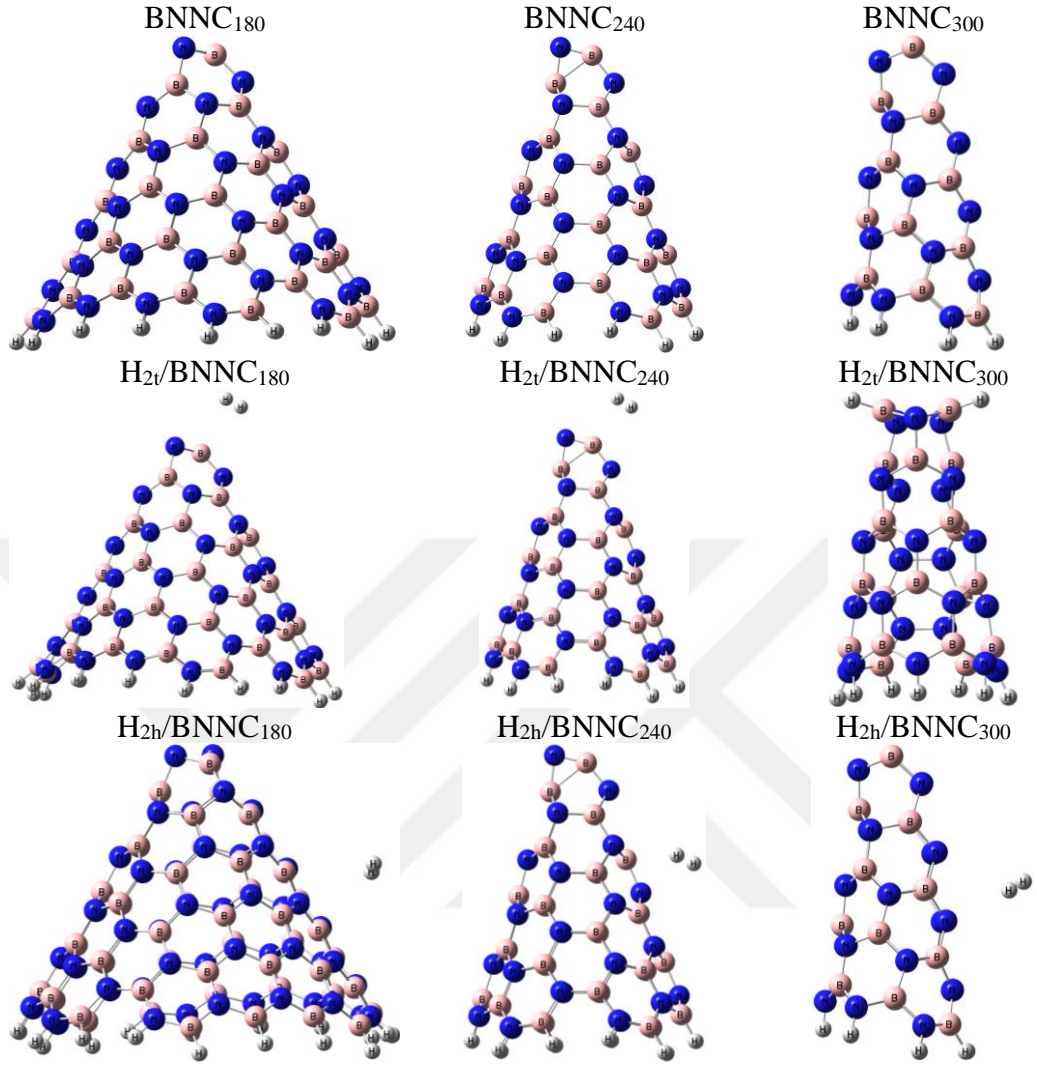
Adsorplanan hidrojen moleküllerinin desorpsiyon sıcaklığını belirlemek, tersinir bir şekilde kullanılabilen bir hidrojen depolama ortamı oluşturmak için kritik bir faktördür. Hidrojenin Pt yüklenmiş CNC₁₈₀ ve 4Pt-CNC₁₈₀ yapıları üzerindeki yaklaşık desorpsiyon sıcaklığını (Td) bulmak için Van't Hoff denkleminde yararlandık. Pt yüklenmiş CNC yapıların desorpsiyon sıcaklığını belirlemek için maksimum ve minimum sıcaklıklar (max Td ve min Td) bulunmuştur. Bu sıcaklıklar, 1 hidrojen molekülünün ve 48 hidrojen molekülünün Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarına adsorplandıklarında elde edilen adsorpsiyon enerji değerleri kullanılarak hesaplandı. Min Td, hidrojen moleküllerinin desorpsiyonunu başlatmak için gereken minimum sıcaklığı temsil ederken, max Td ise tüm desorpsiyon süreci için gereken maksimum sıcaklığı ifade etmektedir. Denge basınç değerlerinin artmasıyla desorpsiyon sıcaklıklarındaki değişimler Şekil 4.42'de sunulmuştur. 1 atm basınçta minimum, maksimum ve ortalama desorpsiyon sıcaklıkları sırasıyla 34 K, 410 K ve 222 K olarak hesaplandı. Pt yüklenmiş CNC yapısında adsorbe edilen hidrojen moleküllerinin sayısı arttıkça desorpsiyon sıcaklıklarının önemli ölçüde azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca, basınç arttıkça desorpsiyon sıcaklığının da arttığı, gravimetrik kapasitenin artmasıyla ise desorpsiyon sıcaklığının azaldığı görülmüştür. Sahoo ve Sahu, hidrojen depolama özelliklerinin Li ile fonksiyonelleştirilmiş [2,2,2] parasiklofane yapısı üzerinde incelendiği çalışmalarında benzer bir eğilim bildirmişlerdir (Sahoo ve Sahu, 2023).



Şekil 4.42 : Farklı basınçlarda Pt modifiye edilmiş CNC yapısı için Van't-Hoff desorpsiyon sıcaklıkları.

4.2 Bor Nitrid Nanokoniler

CNC yapılarında olduğu gibi BNNC yapıları için de üç farklı eğilim açısı üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyon ve sensör özellikleri incelendi. BNNC₁₈₀, BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarının saf hallerinin spin değerlerini belirlemek için önce SPE hesapları gerçekleştirildi. En düşük enerjiye sahip yapı, farklı spin değerlerinde yapılan SPE hesaplamaları sonucunda tespit edildi. Her üç yapı için de SM değeri singlet olarak bulundu. En düşük enerjide ve nötr yükte, BNNC yapılarının denge geometrilerini elde etmek için DFT hesaplamaları kullanıldı. Elde edilen saf BNNC yapıların optimize geometrileri, Şekil 4.43'de verilmiştir. BNNC₁₈₀, BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarının içindeki B-N bağ uzunlukları sırasıyla 1,409-1,478 Å, 1,294-1,541 Å ve 1,441-1,510 Å aralığında değişmektedir. Bu değerler, daha önce BNNC yapıları için hesaplanan B-N bağ uzunluğu değerleri (1,45-1,50 Å (Baowan vd., 2008) ve 1,41-1,47 Å (Mirzaei vd., 2010)) ile uyumludur. Ayrıca, optimize edilmiş yapıların IR frekans değerlerinde herhangi bir negatif frekans gözlemlenmedi. Bu sonuçlar, optimize edilmiş BNNC yapıların doğru ve kararlı olduğunu doğrulamaktadır. Sonrasında, saf BNNC yapılarının üzerinde hidrojen molekülü adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen nihai geometriler Şekil 4.43'te sunulmuştur.



Şekil 4.43 : Optimize edilmiş BNNC yapılar ve hidrojen adsorpsiyonundan sonra elde edilen yapılar.

Hidrojen adsorpsiyonu için BNNC yapıları üzerindeki adsorpsiyon enerji, entalpi ve Gibbs serbest enerji değerleri Çizelge 4.21'de listelenmiştir.

Çizelge 4.21 : BNNC yapıların saf hallerinin hidrojen için sensör ve adsorpsiyon enerji değerleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ		Adsorpsiyon Enerjileri (kJ/mol)		
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	ΔE	ΔH	ΔG
BNNC ₁₈₀	-681,4	-	-109,8	-	571,6	-	285,8	-	-	-	-	-	-
H _{2t} /BNNC ₁₈₀	-680,9	-	-115,8	-	796,8	-	282,5	-	-1,1	-	3,9	1,5	20,2
H _{2h} /BNNC ₁₈₀	-682,2	-	-109,8	-	792,0	-	286,2	-	0,1	-	3,5	0,9	21,3
BNNC ₂₄₀	-853,1	-	12,8	-	865,9	-	420,1	-	-	-	-	-	-
H _{2t} /BNNC ₂₄₀	-850,5	-	26,0	-	876,4	-	412,2	-	-1,8	-	1,8	-0,6	25,2
H _{2h} /BNNC ₂₄₀	-853,4	-	11,7	-	865,2	-	420,8	-	0,2	-	1,5	-1,0	22,8
BNNC ₃₀₀	-708,6	-	-136,3	-	572,2	-	422,4	-	-	-	-	-	-
H _{2t} /BNNC ₃₀₀	-712,8	-	-30,2	-	682,5	-	371,5	-	-12,1	-	-528,6	-531,1	-502,3
H _{2h} /BNNC ₃₀₀	-712,5	-	-135,7	-	576,8	-	424,1	-	0,4	-	3,7	1,2	19,8

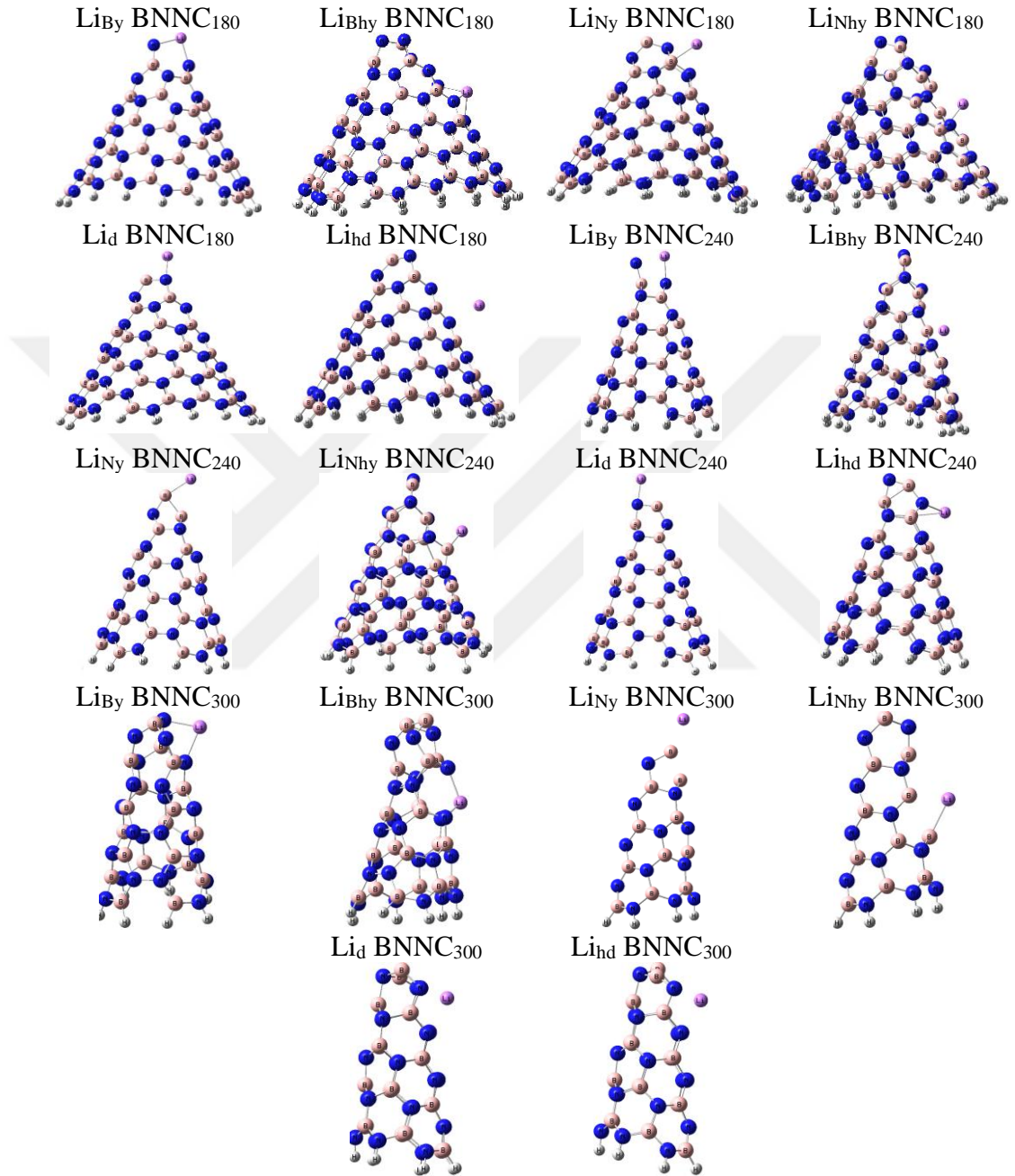
Bu çizelgede, H_{2t} ve H_{2h} hidrojen molekülünün BNNC yapılar üzerinde tepeden ve halkadan adsorpsiyonunu simgelemektedir. $BNNC_{180}$ ve $BNNC_{300}$ yapıları üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonunun gerçekleşmediği görülmektedir. Çünkü, hidrojenin adsorpsiyon entalpi değerleri hidrojen sıvılaştırma entalpi değeri (0.9 kJ/mol) ile karşılaştırıldığında daha büyüktür. $BNNC_{240}$ yapılarında, hidrojen molekülünün etkileşimi çok zayıftır. Hidrojen, $BNNC_{300}$ yapısı üzerinde yüksek etkileşim göstererek ayrışmaktadır. Hidrojenin ayrışması, tam tersinirlik ve doğrudan gaz adsorpsiyon/desorpsiyon prosedürünü gerçekleştirmekte engeller oluşturmaktadır. Bu sebeple, BNNC yapılar üzerinde hidrojen etkileşimini geliştirmek için metal atomları ile modifikasyon yapılmıştır. Sensör özellikleri ile ilgili veriler, Çizelge 4.21'de sunulmuştur. Yalnızca hidrojenin ayrışması sonucunda Φ değerinde önemli bir azalma görülmüştür. Diğer BNNC yapılarında ise E_g ve Φ değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. BNNC yapıların saf hallerinin zayıf olan hidrojen adsorbent ve sensör özelliklerinin geliştirilmesi için yapının modifikasyonu en etkili yöntemlerden biridir. Bu nedenle, BNNC yapılarının hidrojen etkileşimini artırmak için alkali ve geçiş metalleri (Li, K, Ca, Cu, Ni ve Pt) ile yükleme ve dekorasyon yöntemleri ile modifikasyon yapılmıştır.

4.2.1 Lityum atomu ile modifikasyon

$BNNC_{180}$, $BNNC_{240}$ ve $BNNC_{300}$ yapılarının Li atomu ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyon için BNNC yapılarının halka ve tepe kısımları seçilmiştir. Bununla birlikte, BNNC yapısında B ve N atomları bulunduğu için, yükleme modifikasyonu B ve N atomlarının yerlerine ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İlk önce, yapıların SPE hesapları yapılarak spin değerleri belirlendi. Daha sonra denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen Li modifiye edilmiş BNNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.44'de gösterilmektedir.

Li ile modifiye edilmiş optimize BNNC yapılarında Li-N ve Li-B bağ uzunlukları, Çizelge 4.22'de verilmiştir. Optimize edilen BNNC yapılarında, Li-N bağları 1,81-2,07 Å aralığında, Li-B bağları ise 1,98-2,24 Å arasında ölçülmüştür. Bu değerler, daha önceki çalışmalarda rapor edilen Li-N bağ uzunlukları olan 2,02 Å ve 2,14 Å ile oldukça uyumludur (Yin vd., 2016; Gu vd., 2019). Bu uyum, optimize edilen yapıların kimyasal kararlılığı açısından kritik bir öneme sahiptir. Ayrıca, optimize edilen

yapıların IR frekansları incelendiğinde negatif frekans değerlerine rastlanmaması, bu yapıların doğru ve kararlı olduğunu teyit etmektedir. Li modifiye edilmiş BNNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.45’de gösterilmiştir.



Şekil 4.44 : Li modifiye edilmiş BNNC yapılar.

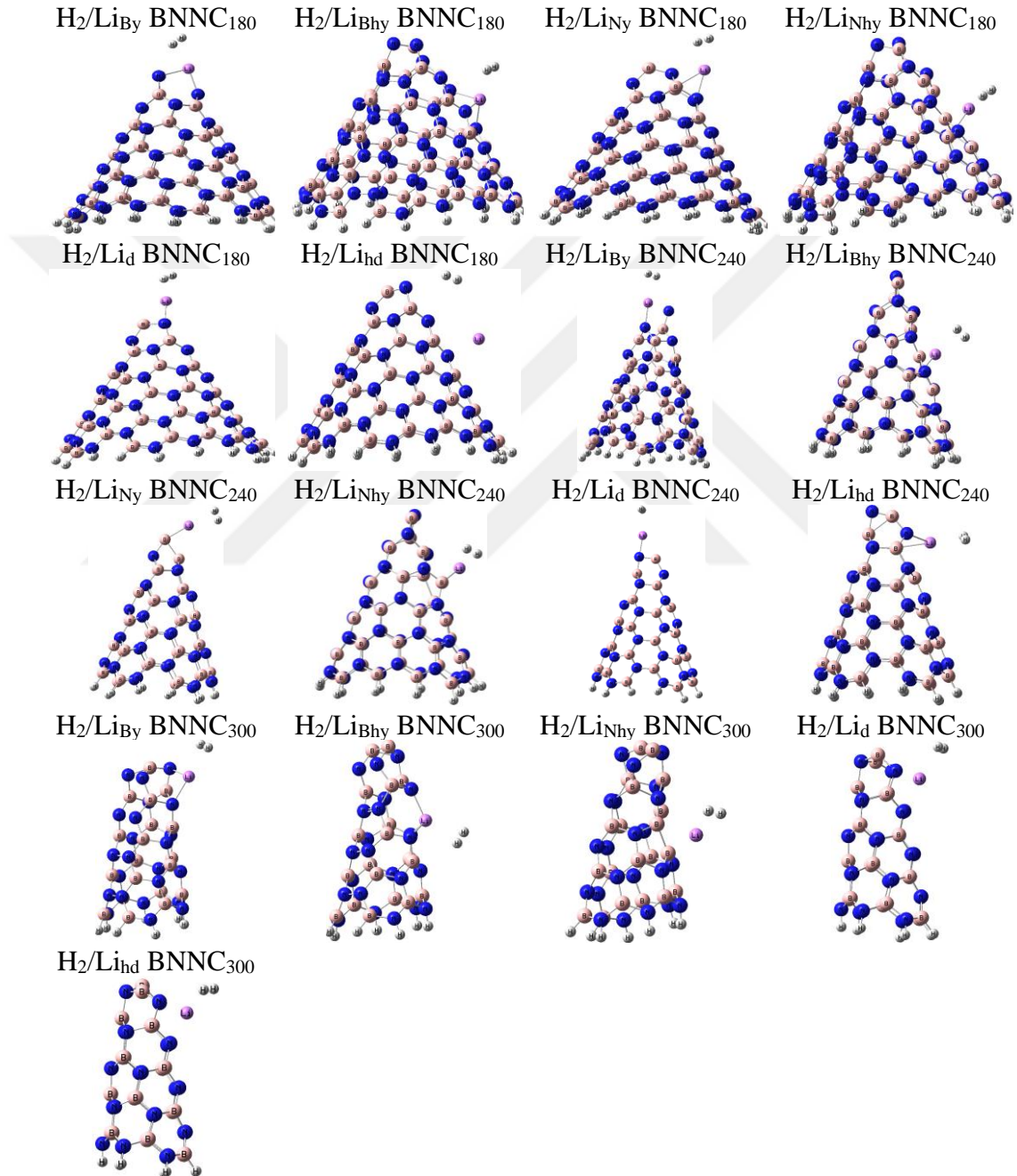
Li modifiye edilmiş BNNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri Çizelge 4.22’de verilmiştir. Adsorpsiyon enerji değerleri incelendiğinde, bütün yapılarda entalpi değerleri 0,9 kJ/mol’den küçük olduğu için Li modifiye edilmiş BNNC yapılar hidrojen adsorbenti

olarak kullanılabilirler (Perry, 1997). Li atomunun BNNC yapılarına halka modifikasyonunun tepeden modifikasyona göre daha yüksek hidrojen etkileşimine sahip olduğu gözlemlenmektedir. Dahası, Li atomlarının N atomlarının yerine yüklendiği yapılar, B atomlarının yerine yüklendiği yapılarla karşılaştırıldığında daha başarılı sonuçlar vermektedir. Her bir Li ile modifiye edilmiş BNNC yapısı hidrojen adsorbenti olarak kullanılabileceği halde, etkili adsorpsiyon ve desorpsiyon için istenen enerji değerlerinden (-19,3 ile -67,5 kJ/mol aralığı) daha büyük adsorpsiyon entalpi değerlerine sahiptirler (Shajahan vd., 2022). Adsorpsiyon işlemlerinden sonra, Li-N/B bağ uzunluklarında görülen minimal değişimler de sınırlı adsorpsiyon etkileşimi fikrini desteklemektedir. Yük dağılımları incelendiğinde, bir yapı dışında diğer yapılar üzerinde metal atomunun yük değerlerinde azalma olduğu, hidrojen moleküllerinde ise artış olduğu görülmektedir. Bu, yük transferinin hidrojenen metale doğru olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan büyük olması sebebi ile adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmemektedir.

Çizelge 4.22 : Li ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Li-BNNC	H ₂ /Li-BNNC	Li-BNNC	H ₂ /Li-BNNC	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
	Li-N/Li-B		Li-H	Li					
Li _{By} BNNC ₁₈₀	1,92, 1,99/-	1,92, 2,01/-	2,14	0,808	0,748	0,028	-4,3	-6,7	16,1
Li _{Bhy} BNNC ₁₈₀	1,95, 2,03/-	1,95, 2,04/-	2,19	0,784	0,713	0,034	-5,3	-7,8	21,1
Li _{Ny} BNNC ₁₈₀	2,05/2,10	2,03/2,03	2,14	0,829	0,766	0,021	-5,1	-7,5	18,6
Li _{Nhy} BNNC ₁₈₀	2,14/2,14	2,14/2,16	2,07	0,797	0,701	0,027	-11,0	-13,5	14,7
Li _d BNNC ₁₈₀	1,92, 1,92/-	1,92, 1,93/-	2,19	0,843	0,778	0,024	-2,3	-4,8	13,7
Li _{hd} BNNC ₁₈₀	2,34, 2,32/-	1,92, 1,93/-	3,93	-0,020	-0,022	-0,001	3,3	0,8	25,6
Li _{By} BNNC ₂₄₀	1,92/-	1,92/-	2,17	0,862	0,808	0,020	-4,6	-7,1	18,6
Li _{Bhy} BNNC ₂₄₀	2,06/2,24	2,06/2,23	2,21	0,809	0,725	0,029	-7,0	-9,5	15,9
Li _{Ny} BNNC ₂₄₀	-/2,02	-/2,02	2,19	0,759	0,655	0,024	-5,8	-8,3	16,3
Li _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-/2,20	-/2,20	2,18	0,665	0,558	0,035	-7,0	-9,5	13,6
Li _d BNNC ₂₄₀	1,81/2,23	1,81/2,25	2,22	0,836	0,771	0,021	-3,1	-5,6	18,2
Li _{hd} BNNC ₂₄₀	2,02/2,12	2,03/2,13	2,21	0,848	0,769	0,030	-11,1	-13,6	16,7
Li _{By} BNNC ₃₀₀	1,95, 2,04/-	1,96, 2,03/-	2,14	0,888	0,833	0,024	-4,4	-6,8	18,9
Li _{Bhy} BNNC ₃₀₀	1,98, 1,98/-	1,99, 1,98/-	2,24	0,745	0,664	0,037	-5,2	-7,7	20,6
Li _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-/2,20	-/2,52	2,22	0,840	0,767	0,028	-10,5	-13,1	15,5
Li _d BNNC ₃₀₀	2,06, 2,23/-	2,09, 2,27/-	2,19	0,825	0,761	0,021	-4,7	-7,1	16,7
Li _{hd} BNNC ₃₀₀	2,07, 2,23	2,06, 2,14/-	2,17	0,886	0,774	0,029	-4,9	-7,5	18,3

Çizelge 4.23, elektronik ve iş fonksiyonu sensörlerinin özelliklerini gösteren verileri içermektedir. Bu çizelgede, Li modifiye edilmiş BNNC yapıların optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edildikten sonraki hallerinin E_g değerleri ve E_g değerlerindeki değişimler verildi. ΔE_g değerleri incelendiğinde, Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapısında -11,4 kJ/mol'lük bir azalma görülmektedir. Bu azalma, Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapısının hidrojen için elektronik sensör kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir.



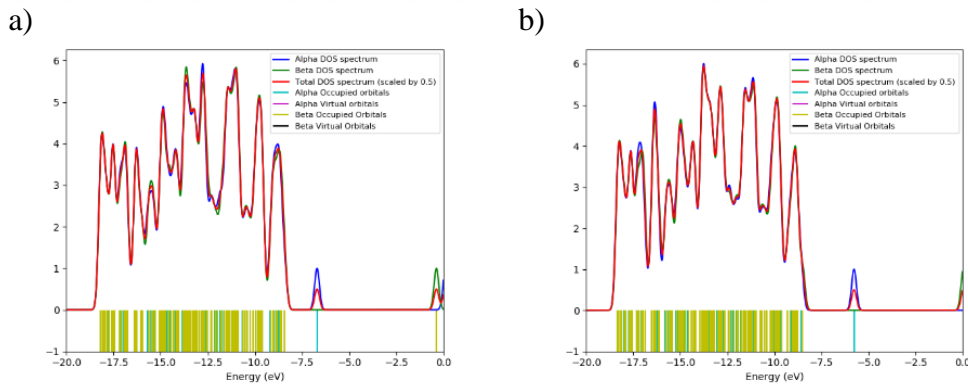
Şekil 4.45 : Hidrojen adsorplanmış Li modifiye edilmiş BNNC yapılar.

Diğer yapılarda ise önemli bir azalma gerçekleşmemiştir. $\% \Phi$ değişimlerine bakıldığında ise birçok yapıda azalma görülmektedir. Bu sonuç, BNNC yapıların Φ

sensör kabiliyetine işaret etmektedir. BNNC'ye Li atomunun dekore ile yapılan modifikasyon işlemlerinde, -%14'luk değişimlere kadar ulaşılmıştır.

HOMO-LUMO değerlerinden yararlanılarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri hesaplanmış ve bu değerlerde Çizelge 4.24'de listelenmiştir. Yapılarda adsorpsiyondan sonra, kimyasal sertlik değerlerinde adsorpsiyonun etkisi ile bir miktar artış gözlenmiştir. Ayrıca, kimyasal potansiyelde azalış ve elektronegatiflikte ise artış meydana gelmiştir.

Adsorpsiyondan sonra yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri ile değerlendirildi. Adsorpsiyondan sonra yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri ile değerlendirildi, Şekil 4,46'da, elektronik ve Φ sensör özelliği gösteren Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait DOS görselleri verilmektedir. E_g değerindeki azalmanın düşük olmasından dolayı, DOS görüntülerinde çok az bir sola doğru orbitallerin kaydığı görülmektedir. Ayrıca Ekler kısmında Şekil B.1'de diğer Li modifiye edilmiş BNNC yapılar için de DOS grafikleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra DOS grafiklerinde belirgin bir değişim olmaması, bu yapıların elektronik sensör özelliğine sahip olmadıklarını desteklemektedir.



Şekil 4.46 : DOS görüntüleri; a) Li_{hd} BNNC₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapıları.

Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapısının optimize ve hidrojen adsorlandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.47'de sunulmaktadır. Adsorpsiyondan sonra yük transferinden dolayı HOMO'lar nanokoni yapısına doğru yönelirken, LUMO'lar ise hidrojen molekülüne doğru yönelmiştir.

Çizelge 4.23 : Li ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _{By} BNNC ₁₈₀	-640,8	-688,5	137,4	-199,5	778,1	489,1								
H ₂ /Li _{By} BNNC ₁₈₀	-641,0	-689,4	142,6	-200,3	783,6	489,1	5,4	0,1	-251,7	-443,9	251,7	443,9	-1,0	0,2
Li _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-666,4	-666,4	112,9	-216,3	779,3	450,1								
H ₂ /Li _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-666,3	-666,3	117,8	-212,9	784,1	453,4	4,7	0,7	-276,7	-441,4	276,7	441,4	-0,9	-0,4
Li _{Ny} BNNC ₁₈₀	-535,8	-674,7	47,7	44,3	583,5	719,0								
H ₂ /Li _{Ny} BNNC ₁₈₀	-533,3	-674,4	92,1	48,5	625,4	722,9	41,9	3,8	-244,1	-315,2	244,1	315,2	-9,6	-0,7
Li _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-474,4	-686,9	42,6	-90,6	517,0	596,2								
H ₂ /Li _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-475,6	-686,7	67,6	-75,9	543,2	610,8	26,1	14,6	-215,8	-388,7	215,8	388,7	-5,5	-1,9
Li _d BNNC ₁₈₀	-581,2	-661,3	36,7	27,4	618,0	688,7								
H ₂ /Li _d BNNC ₁₈₀	-576,5	-660,5	100,5	41,5	677,0	702,0	59,0	13,2	-272,3	-316,9	272,3	316,9	-12,6	-2,4
Li _{hd} BNNC ₁₈₀	-348,6	-723,5	81,2	81,9	429,8	805,3								
H ₂ /Li _{hd} BNNC ₁₈₀	-348,0	-732,2	80,3	80,7	428,3	804,0	-1,4	-1,4	-133,6	-320,8	133,6	320,8	0,2	0,1
Li _{By} BNNC ₂₄₀	-823,5	-823,1	30,0	-90,5	853,5	732,6								
H ₂ /Li _{By} BNNC ₂₄₀	-821,9	-821,5	87,7	-85,5	909,7	736,0	56,2	3,4	-396,8	-456,8	396,8	456,8	-7,5	0,7
Li _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-495,6	-820,1	26,4	-102,5	522,0	717,6								
H ₂ /Li _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-494,0	-818,7	28,5	-79,6	522,4	739,1	0,5	21,5	-234,6	-461,3	234,6	461,3	-0,8	2,6
Li _{Ny} BNNC ₂₄₀	-575,7	-	13,1	-	588,8	-								
H ₂ /Li _{Ny} BNNC ₂₄₀	-574,2	-	50,3	-	624,5	-	35,8	-	-281,3	-	281,3	-	-6,9	-
									-261,9	-	261,9	-		

Çizelge 4.23 (devam) : Li ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-596,2	-	-1,5	-	594,8	-			-298,8	-	298,8	-		
H ₂ /Li _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-594,6	-	6,0	-	600,6	-	5,9	-	-294,3	-	294,3	-	-1,5	-
Li _d BNNC ₂₄₀	-646,9	-813,2	10,2	-36,2	657,1	777,0	78,0	11,9	-318,3	-424,7	318,3	424,7	-14,0	0,9
H ₂ /Li _d BNNC ₂₄₀	-640,8	-810,3	94,3	-31,3	735,1	779,0			-273,2	-420,8	273,2	420,8		
Li _{hd} BNNC ₂₄₀	-561,2	-822,0	20,7	13,6	581,9	835,6	38,7	-11,4	-270,2	-404,2	270,2	404,2	-9,0	0,8
H ₂ /Li _{hd} BNNC ₂₄₀	-556,3	-819,8	64,4	4,4	620,7	824,2			-246,0	-407,7	246,0	407,7		
Li _{By} BNNC ₃₀₀	-698,2	-	11,3	-	709,4	-	0,1	-	-343,5	-	343,5	-	-0,8	-
H ₂ /Li _{By} BNNC ₃₀₀	-696,8	-	12,8	-	709,5	-			-342,0	-	342,0	-		
Li _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-714,9	-	-252,8	-	462,1	-	0,9	-	-483,8	-	234,6	-	-0,1	-
H ₂ /Li _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-714,7	-	-251,6	-	463,1	-			-483,1	-	483,1	-		
Li _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-552,0	-715,0	-32,0	-150,4	520,0	564,6	21,6	15,4	-292,0	-432,7	292,0	432,7	-2,8	-1,7
H ₂ /Li _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-554,6	-715,4	-13,0	-135,4	541,6	580,0			-283,8	-425,4	283,8	425,4		
Li _d BNNC ₃₀₀	-669,5	-710,6	-30,6	-25,7	638,9	684,9	-0,8	-0,5	-350,0	-368,2	350,0	368,2	-0,4	-0,4
H ₂ /Li _d BNNC ₃₀₀	-667,8	-708,9	-29,7	-24,5	638,1	684,4			-348,8	-366,7	348,8	366,7		
Li _{hd} BNNC ₃₀₀	-669,4	-710,5	-30,6	-25,8	638,8	684,7	-2,1	2,8	-350,0	-346,7	350,0	346,7	-1,0	-0,3
H ₂ /Li _{hd} BNNC ₃₀₀	-665,0	-710,7	-28,3	-23,2	636,7	687,5			-368,2	-366,9	368,2	366,9		

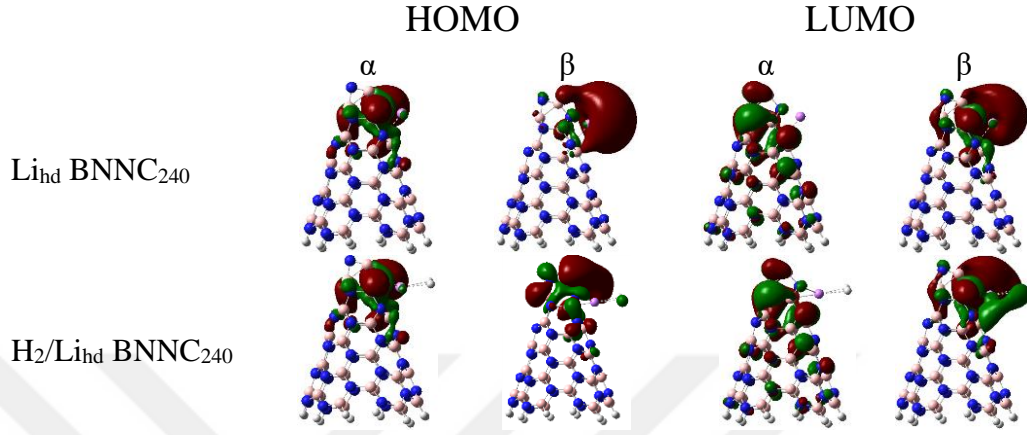
Çizelge 4.24 : Li ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _{By} BNNC ₁₈₀	389,1	244,5	-251,7	-443,9	251,7	443,9	81,4	403,1
H ₂ /Li _{By} BNNC ₁₈₀	391,8	244,5	-249,2	-444,8	249,2	444,8	79,2	404,6
Li _{Bhy} BNNC ₁₈₀	389,7	225,0	-276,7	-441,4	276,7	441,4	98,3	432,9
H ₂ /Li _{Bhy} BNNC ₁₈₀	392,0	226,7	-274,3	-439,6	274,3	439,6	95,9	426,2
Li _{Ny} BNNC ₁₈₀	291,7	359,5	-244,1	-315,2	244,1	315,2	102,1	138,2
H ₂ /Li _{Ny} BNNC ₁₈₀	312,7	361,4	-220,6	-313,0	220,6	313,0	77,8	135,5
Li _{Nhy} BNNC ₁₈₀	258,5	298,1	-215,9	-388,7	215,9	388,7	90,1	253,5
H ₂ /Li _{Nhy} CNC ₁₈₀	271,6	305,4	-204,0	-381,3	204,0	381,3	76,6	238,0
Li _d BNNC ₁₈₀	309,0	344,4	-272,3	-317,0	272,3	317,0	119,9	145,9
H ₂ /Li _d BNNC ₁₈₀	338,5	351,0	-238,0	-309,5	238,0	309,5	83,7	136,4
Li _{hd} BNNC ₁₈₀	214,9	402,7	-133,7	-320,8	133,7	320,8	41,6	127,8
H ₂ /Li _{hd} BNNC ₁₈₀	214,1	402,0	-133,9	-321,3	133,9	321,3	41,9	128,4
Li _{By} BNNC ₂₄₀	426,7	366,3	-396,8	-456,8	396,8	456,8	184,4	284,8
H ₂ /Li _{By} BNNC ₂₄₀	454,8	368,0	-367,1	-453,5	367,1	453,5	148,1	279,4
Li _{Bhy} BNNC ₂₄₀	261,0	358,8	-234,6	-461,3	234,6	461,3	105,4	296,5
H ₂ /Li _{Bhy} BNNC ₂₄₀	261,2	369,6	-232,7	-449,2	232,7	449,2	103,7	273,0
Li _{Ny} BNNC ₂₄₀	294,4	-	-281,3	-	281,3	-	134,4	-
H ₂ /Li _{Ny} BNNC ₂₄₀	312,3	-	-261,9	-	261,9	-	109,9	-

Çizelge 4.24 (devam) : Li ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

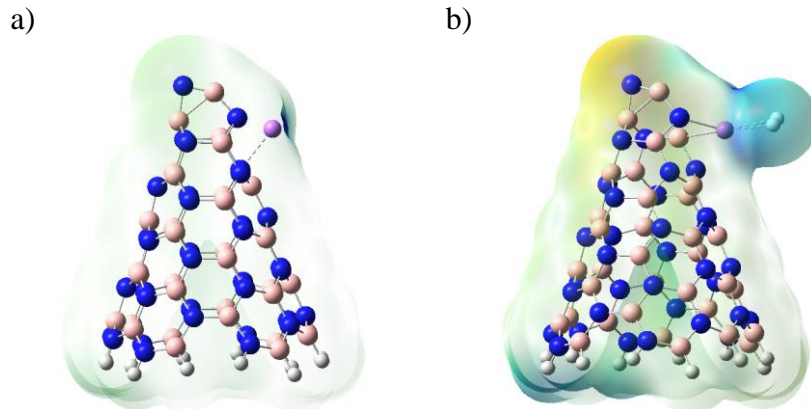
MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _{Nhy} BNNC ₂₄₀	297,4	-	-298,8	-	298,8	-	150,2	-
H ₂ /Li _{Nhy} BNNC ₂₄₀	300,3	-	-294,3	-	294,3	-	144,2	-
Li _d BNNC ₂₄₀	328,5	388,5	-318,3	-424,7	318,3	424,7	154,2	232,1
H ₂ /Li _d BNNC ₂₄₀	367,6	389,5	-273,2	-420,8	273,2	420,8	101,6	227,3
Li _{hd} BNNC ₂₄₀	291,0	417,8	-270,2	-404,2	270,2	404,2	125,5	195,6
H ₂ /Li _{hd} BNNC ₂₄₀	310,3	412,1	-246,0	-407,7	246,0	407,7	97,5	201,6
Li _{By} BNNC ₃₀₀	263,8	239,4	-338,9	-400,9	338,9	400,9	217,7	335,8
H ₂ /Li _{By} BNNC ₃₀₀	265,6	240,7	-339,5	-399,6	339,5	399,6	216,9	331,7
Li _{Bhy} BNNC ₃₀₀	354,7	-	-343,5	-	343,5	-	166,3	-
H ₂ /Li _{Bhy} BNNC ₃₀₀	354,8	-	-342,0	-	342,0	-	164,8	-
Li _{Nhy} BNNC ₃₀₀	231,1	-	-483,8	-	483,8	-	506,5	-
H ₂ /Li _{Nhy} BNNC ₃₀₀	231,5	-	-483,1	-	483,1	-	504,1	-
Li _d BNNC ₃₀₀	260,0	282,3	-292,0	-432,7	292,0	432,7	163,9	331,6
H ₂ /Li _d BNNC ₃₀₀	270,8	290,0	-283,8	-425,4	283,8	425,4	148,7	312,0
Li _{hd} BNNC ₃₀₀	319,5	342,5	-350,0	-368,2	350,0	368,2	191,8	197,9
H ₂ /Li _{hd} BNNC ₃₀₀	319,1	342,2	-348,8	-366,7	348,8	366,7	190,6	196,4

Ekler kısmında Şekil B.2’de diğer Li modifiye edilmiş BNNC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapısına benzer bir trend gözükmemektedir.



Şekil 4.47 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Li_{hd} BNNC₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapıları.

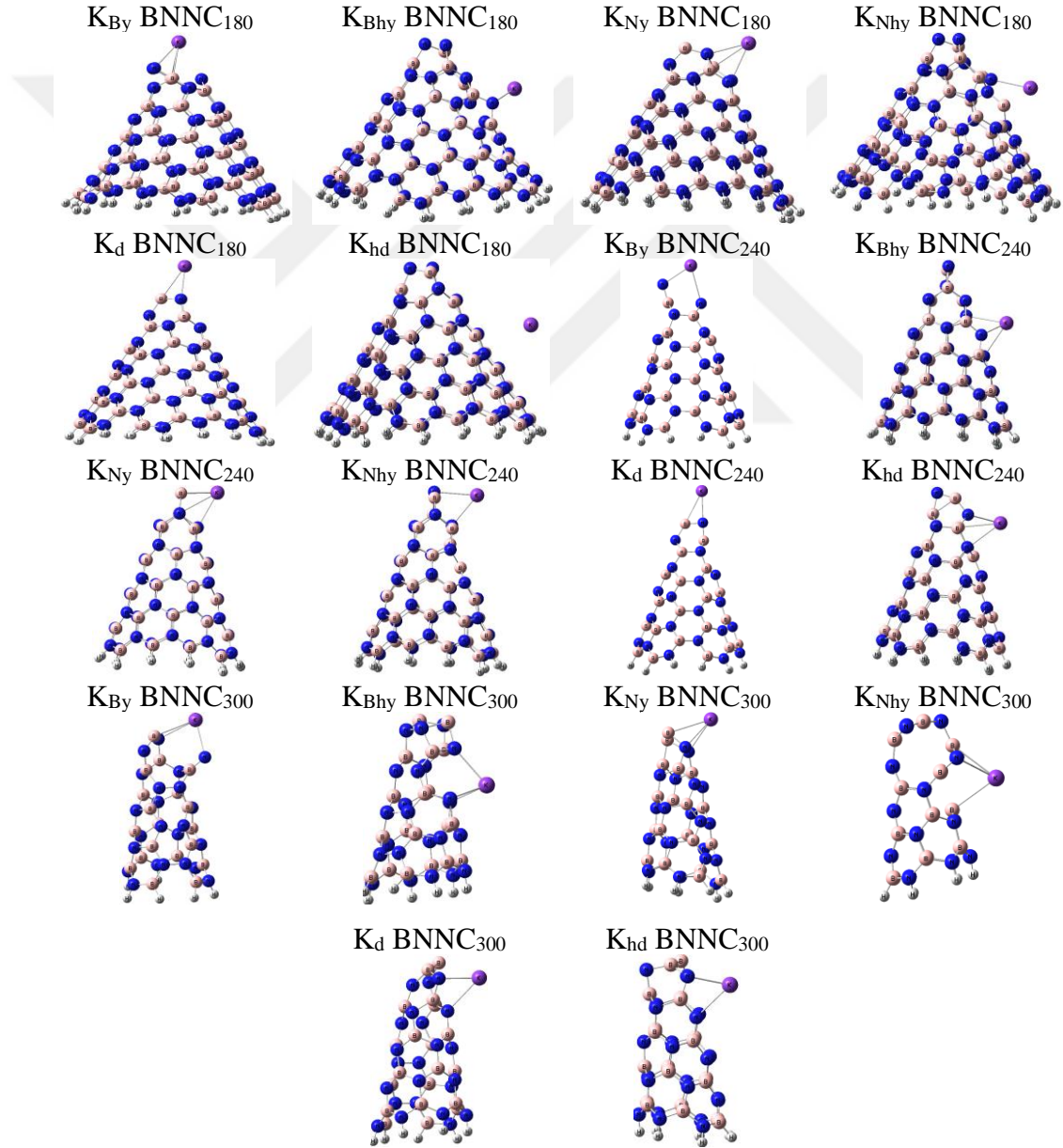
Şekil 4.48’de, optimize edilmiş Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapısındaki pozitif bölgeler, Li yüklenmiş bölgede görülmektedir. Hidrojen etkileşimi sonrasında, Li atomunun olduğu kısımda pozitif bölge artarken, nanokoniğin iç kısımlarında negatif bölgelerde artış olmuştur. Bu durum, hidrojen molekülünden nanokoniye doğru yük transferinin gerçekleşmesi ile açıklanabilir. Ekler kısmında Şekil B.3’de diğer Li modifiye edilmiş BNNC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Bu yapılar üzerinde hidrojen etkileşimi zayıf olduğu için ESP görüntülerinde belirgin bir değişim görülmemektedir.



Şekil 4.48 : ESP görüntüleri; a) Li_{hd} BNNC₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li_{hd} BNNC₂₄₀ yapıları.

4.2.2 Potasyum atomu ile modifikasyon

BNNC₁₈₀, BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarının modifikasyonu, Li atomları ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Modifikasyon için BNNC yapılarının tepe ve halka bölgeleri seçildi. Ancak, BNNC yapısında hem B hem de N atomları bulunduğundan, yükleme modifikasyonu B ve N atomları için ayrı ayrı gerçekleştirildi. İlk olarak, yapıların spin değerleri, yapılar üzerinde SPE hesapları gerçekleştirilerek belirlendi. Daha sonra, denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen Li ile modifiye edilmiş BNNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.49'da gösterilmektedir.



Şekil 4.49 : K modifiye edilmiş BNNC yapılar.

K ile modifiye edilmiş optimize BNNC yapılarında K-N ve K-B bağ uzunlukları, Çizelge 4.25'de verilmiştir. Optimize edilen BNNC yapılarında, K-N bağları 2,50 ile 2,81 Å arasında değişirken, K-B bağları 2,83 ila 3,12 Å arasında ölçülmüştür. K-N bağ uzunlukları önceki bir çalışmada, 2,70-2,94 Å aralığında rapor edilmiştir (Iqbal ve Ayub, 2016). Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekansları incelendiğinde negatif frekans değerlerine rastlanmamıştır. Bu sonuçlar, optimizasyonu gerçekleştirilen K modifiye edilmiş BNNC yapıların doğru ve kararlı olduğunu göstermektedir. K modifiye edilmiş BNNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.50'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.25 : K ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	K-N/K-B	H ₂ /K-BNNC	K-H	K	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
K _{By} BNNC ₁₈₀	2,81/3,00	2,81/3,00	3,16	0,942	0,924	0,005	-0,7	-3,2	30,4
K _{Bhy} BNNC ₁₈₀	2,57/-	2,58/-	3,05	0,956	0,945	0,002	-1,9	-4,5	23,6
K _{Ny} BNNC ₁₈₀	2,76/2,83	2,76/2,83	3,24	0,929	0,914	0,004	4,2	1,7	19,4
K _{Nhy} BNNC ₁₈₀	2,61/3,12	2,62/3,12	3,01	0,929	0,914	0,004	4,2	1,7	19,4
K _d BNNC ₁₈₀	2,60/2,89	2,61/2,90	3,24	0,938	0,928	0,002	3,3	0,8	25,8
K _{hd} BNNC ₁₈₀	3,39, 3,40/-	3,48, 5,14/-	7,70	-0,005	-0,005	0,002	1,4	-1,1	24,7
K _{By} BNNC ₂₄₀	2,46, 2,87/-	2,62, 2,68/-	3,22	0,929	0,932	0,002	3,5	1,0	18,0
K _{Bhy} BNNC ₂₄₀	2,63, 2,74/-	2,64, 2,74/-	3,07	0,938	0,922	0	-2,5	-5,0	20,3
K _{Ny} BNNC ₂₄₀	2,75, 2,93/-	2,75, 2,93/-	3,33	0,894	0,886	0,002	-1,2	-3,7	22,6
K _{Nhy} BNNC ₂₄₀	2,61, 2,88/-	2,61, 2,89/-	3,21	0,924	0,907	0,004	3,9	1,4	21,1
K _d BNNC ₂₄₀	2,50/2,90	2,50/2,90	3,23	0,93	0,916	0,002	3,9	1,5	23,0
K _{hd} BNNC ₂₄₀	2,74/2,86	2,75/2,86	3,22	0,947	0,934	0,004	2,1	-0,3	25,9
K _{By} BNNC ₃₀₀	2,78/2,97	2,78/2,98	3,23	0,895	0,874	0,004	4,2	1,7	21,4
K _{Bhy} BNNC ₃₀₀	2,78, 2,68/-	2,78, 2,68/-	3,08	0,926	0,908	0,004	-0,2	-2,7	20,9
K _{Ny} BNNC ₃₀₀	2,72/3,04	2,72/3,05	3,2	0,938	0,921	0,004	3,4	0,9	20,7
K _{Nhy} BNNC ₃₀₀	2,76/3,00	2,77/2,99	3,09	0,962	0,945	0,009	1,1	-1,4	24,1
K _d BNNC ₃₀₀	2,63, 2,88/-	2,63, 2,88/-	3,04	0,928	0,916	0	1,4	-1,1	24,2
K _{hd} BNNC ₃₀₀	2,76, 2,73/-	2,76, 2,75/-	2,91	0,947	0,931	-0,005	-1,0	-3,5	20,7

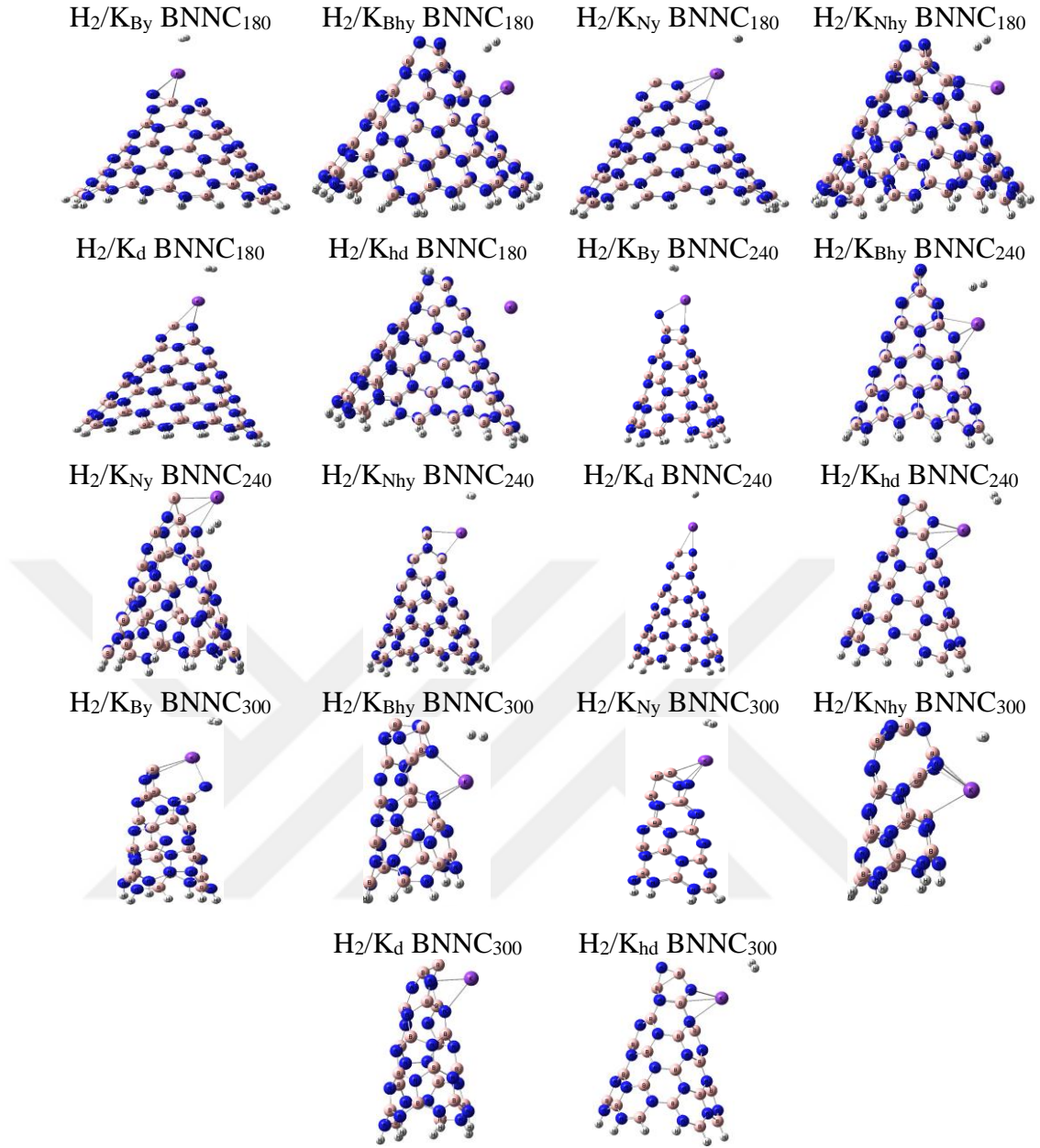
K modifiye edilmiş BNNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri Çizelge 4.25'de verilmiştir. Adsorpsiyon enerji değerlerini incelediğimizde, bazı yapılar için hidrojen adsorpsiyonunun entalpisi 0.9 kJ/mol'den daha düşük olduğu görülmektedir. Bu

yapılar, hidrojen adsorbenti olarak uygun olmalarına rağmen, yüksek entalpi değerleri nedeniyle hidrojen molekülleri ile zayıf etkileşimler göstermektedirler. Bu nedenle, K ile modifiye edilmiş BNNC yapılarını hidrojen adsorbenti olarak kullanılması önerilmemektedir. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra K-N/B bağ uzunluklarında meydana gelen küçük değişimler, sınırlı adsorpsiyon etkileşimini desteklemektedir. Yük dağılımları analiz edildiğinde, hidrojen molekülünden nanokoniye doğru çok az bir yük transferi gerçekleşir. Ayrıca, Gibbs serbest enerji değerleri sıfırdan büyük olduğundan adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmez.

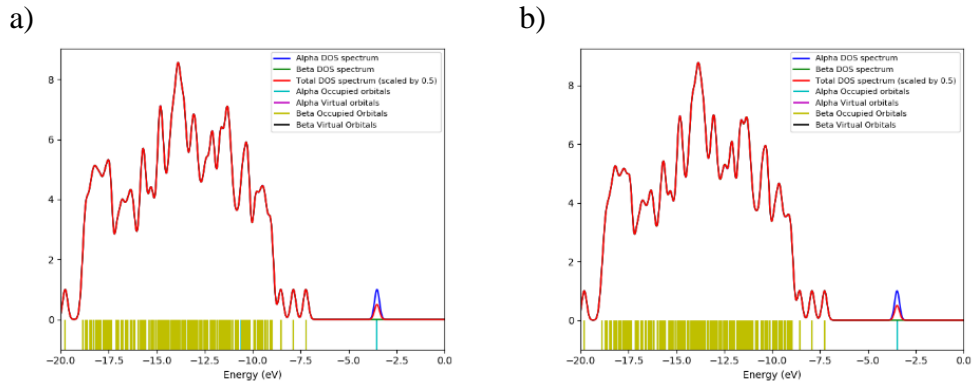
Çizelge 4.26'da, BNNC yapıların elektronik ve iş fonksiyonu sensör özelliklerini açıklayan veriler bulunmaktadır. Bu tabloda, optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edilmiş K modifiye edilmiş BNNC yapılarının E_g değerleri ve bu değerlerdeki değişimler sunulmaktadır. ΔE_g değerleri incelendiğinde, sadece K_{hd} BNNC₁₈₀ yapısında ~ 8 kJ/mol'lik bir azalma olduğunu gözlemliyoruz. Bu azalma çok düşük olduğu için, bu yapının düşük bir elektronik sensör kapasitesine sahip olduğunu söyleyebiliriz. Diğer yapıların ise elektronik sensör yetenekleri bulunmamaktadır. $\% \Phi$ değişimlerine bakıldığında, birçok yapıda azalma görülmektedir. Bu sonuç, BNNC yapılarının Φ sensör kapasitesine işaret etmektedir. BNNC₁₈₀ yapılarının hidrojen adsorpsiyonundan sonra Φ değerlerinde daha fazla azalma görülmesi, bu yapıların Φ sensör kabiliyetlerinin daha iyi olduğunu göstermektedir.

HOMO-LUMO değerlerinden yararlanarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.27'de listelenmiştir. Yapılarda adsorpsiyondan sonra, kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde adsorpsiyonun etkisi ile bir miktar artış olduğunu görülmektedir. Ayrıca, elektronegatiflik değerlerinde ise bir azalma meydana gelmiştir.

Adsorpsiyondan sonra yapıların E_g değerlerindeki değişimler, DOS grafikleri kullanılarak incelendi. Şekil 4.51'de, elektronik sensör özellikleri gösteren K_{hd} BNNC₁₈₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait DOS grafikleri sunulmaktadır. E_g değerindeki azalmanın düşük olması nedeniyle, DOS görüntülerinde belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Ayrıca, Ekler bölümünde, diğer K modifiye edilmiş BNNC yapılar için de DOS grafikleri Şekil B.4'de verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra DOS grafiklerinde belirgin bir değişim olmaması, bu yapıların sensör özelliğine sahip olmadığını desteklemektedir.



Şekil 4.50 : Hidrojen adsorplanmış K modifiye edilmiş BNNC yapıları.



Şekil 4.51 : DOS görüntüleri; a) Khd BNNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Khd BNNC₁₈₀ yapıları.

Çizelge 4.26 : K ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
K _{By} BNNC ₁₈₀	-685,8	-	20,7	-	706,5	-	42,8	-	-332,5	-	-332,5	-	-6,6	-
H ₂ /K _{By} BNNC ₁₈₀	-685,3	-	64,0	-	749,3	-			-310,6	-	-310,6	-		
K _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-647,9	-	-8,6	-	647,1	-	10,1	-	-324,4	-	-324,4	-	-1,2	-
H ₂ /K _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-649	-	8,1	-	657,1	-			-320,5	-	-320,5	-		
K _{Ny} BNNC ₁₈₀	-478,9	-654,3	-16,9	19,6	461,9	673,9	40,1	21,6	-247,9	-317,3	-247,9	-317,3		
H ₂ /K _{Ny} BNNC ₁₈₀	-478,3	-653,7	23,7	41,8	502	695,6			-227,3	-305,9	-227,3	-305,9	-8,3	-3,6
K _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-478,9	-654,3	-16,9	19,6	461,9	673,9	40,1	21,6	-247,9	-317,3	-247,9	-317,3	-8,3	-3,6
H ₂ /K _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-478,3	-653,7	23,7	41,8	502	695,6			-227,3	-305,9	-227,3	-305,9		
K _d BNNC ₁₈₀	-530,5	-639,6	-19	8,2	511,5	647,8	44,5	26,9	-274,7	-315,7	-274,7	-315,7	-8,5	-4,5
H ₂ /K _d BNNC ₁₈₀	-529,5	-638,9	26,8	35,8	556,3	674,7			-251,3	-301,6	-251,3	-301,6		
K _{hd} BNNC ₁₈₀	-339,5	-697,3	75,9	92,0	415,4	789,4	-7,9	-8,4	-131,8	-302,7	-131,8	-302,7	-0,3	2,4
H ₂ /K _{hd} BNNC ₁₈₀	-335,1	-700,4	72,3	80,6	407,4	781,0			-131,4	-309,8	-131,4	-309,8		
K _{By} BNNC ₂₄₀	-794,6	-793,7	-24,7	-37,4	769,9	756,4	22,1	9,8	-409,6	-415,5	409,6	415,5	-2,8	-1,3
H ₂ /K _{By} BNNC ₂₄₀	-794,1	-793,2	-2,1	-27,1	792,0	766,1			-398,1	-410,2	398,1	410,2		
K _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-771,9	-761,1	16,3	-186,2	788,2	575,0	12,1	-0,3	-377,8	-473,7	377,8	473,7	-1,1	0,4
H ₂ /K _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-773,7	-762,9	26,6	-188,3	800,3	574,7			-373,6	-475,6	373,6	475,6		
K _{Ny} BNNC ₂₄₀	-451,6	-701,8	-19,1	9,2	432,5	711,1	5,1	5,7	-235,3	-346,3	235,3	346,3	-1,2	-0,4
H ₂ /K _{Ny} BNNC ₂₄₀	-451,4	-703,4	-13,8	13,4	437,6	716,8			-232,6	-345,0	232,6	345,0		

Çizelge 4.26 (devam) : K ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	B	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
K _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-499,5	-785,3	-24,3	1,9	475,2	787,2	29,2	17,5	-261,9	-247,0	261,9	247,0	-5,7	-2,4
H ₂ /K _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-499,3	-784,6	5,2	20,1	504,4	804,7			-391,7	-382,2	391,7	382,2		
K _d BNNC ₂₄₀	-568,0	-769,3	-31,4	-12,7	536,6	756,6	41,2	22,9	-299,7	-277,9	299,7	277,9	-7,3	-3,2
H ₂ /K _d BNNC ₂₄₀	-566,8	-768,4	11,0	11,2	577,7	779,5			-391,0	-378,6	391,0	378,6		
K _{hd} BNNC ₂₄₀	-500,2	-780,2	-29,1	-6,6	471,1	773,6	31,4	20,3	-264,7	-249,1	264,7	249,1	-5,9	-2,8
H ₂ /K _{hd} BNNC ₂₄₀	-500,3	-779,1	2,1	14,8	502,4	793,9			-393,4	-382,2	393,4	382,2		
K _{By} BNNC ₃₀₀	-555,6	-726,5	31,4	-130,2	587	596,3	17,6	0,5	-262,1	-428,3	262,1	428,3	-3,7	-0,2
H ₂ /K _{By} BNNC ₃₀₀	-554,8	-726,0	49,9	-129,2	604,7	596,8			-252,5	-427,6	252,5	427,6		
K _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-638,9	-695,3	20,0	-186,9	658,9	508,4	2,5	0,5	-309,5	-441,1	309,5	441,1	0,8	0,1
H ₂ /K _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-642,7	-696,0	18,6	-187,2	661,4	508,9			-312	-441,6	312	441,6		
K _{Ny} BNNC ₃₀₀	-451,6	-701,8	-19,1	9,2	432,5	711,1	5,1	5,7	-235,3	-346,3	235,3	346,3	-1,2	-0,4
H ₂ /K _{Ny} BNNC ₃₀₀	-451,4	-703,4	-13,8	13,4	437,6	716,8			-232,6	-345	232,6	345		
K _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-499,5	-785,3	-24,3	1,9	475,2	787,2	29,2	17,5	-261,9	-247	261,9	247	-5,7	-2,4
H ₂ /K _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-499,3	-784,6	5,2	20,1	504,4	804,7			-391,7	-382,2	391,7	382,2		
K _d BNNC ₃₀₀	-568,0	-769,3	-31,4	-12,7	536,6	756,6	41,2	22,9	-299,7	-277,9	299,7	277,9	-7,3	-3,2
H ₂ /K _d BNNC ₃₀₀	-566,8	-768,4	11,0	11,2	577,7	779,5			-391	-378,6	391	378,6		
K _{hd} BNNC ₃₀₀	-500,2	-780,2	-29,1	-6,6	471,1	773,6	31,4	20,3	-264,7	-249,1	264,7	249,1	-5,9	-2,8
H ₂ /K _{hd} BNNC ₃₀₀	-500,3	-779,1	2,1	14,8	502,4	793,9			-393,4	-382,2	393,4	382,2		

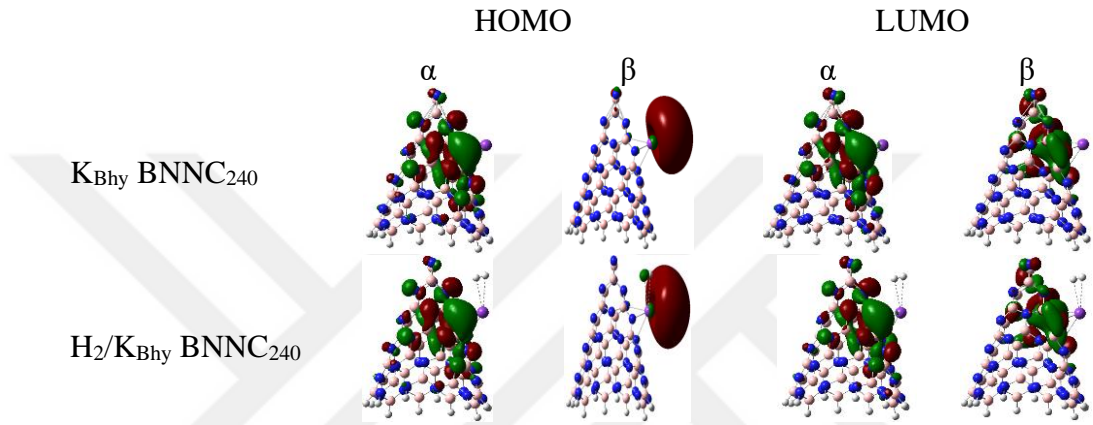
Çizelge 4.27 : K ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
K _{By} BNNC ₁₈₀	353,2	-	-332,5	-	332,5	-	156,5	-
H ₂ /K _{By} BNNC ₁₈₀	374,7	-	-310,6	-	310,6	-	128,8	-
K _{Bhy} BNNC ₁₈₀	323,5	-	-324,4	-	324,4	-	162,6	-
H ₂ /K _{Bhy} BNNC ₁₈₀	328,6	-	-320,5	-	320,5	-	156,3	-
K _{Ny} BNNC ₁₈₀	231,0	337,0	-247,9	-317,4	247,9	317,4	133,0	149,4
H ₂ /K _{Ny} BNNC ₁₈₀	251,0	347,8	-227,3	-305,9	227,3	305,9	102,9	134,6
K _{Nhy} BNNC ₁₈₀	231,0	337,0	-247,9	-317,4	247,9	317,4	133,0	149,4
H ₂ /K _{Nhy} BNNC ₁₈₀	251,0	347,8	-227,3	-305,9	227,3	305,9	102,9	134,6
K _d BNNC ₁₈₀	255,7	323,9	-274,7	-302,7	274,7	302,7	147,6	153,8
H ₂ /K _d BNNC ₁₈₀	278,2	337,4	-251,3	-309,9	251,3	309,9	113,5	134,8
K _{hd} BNNC ₁₈₀	207,7	394,7	-131,8	-315,7	131,8	315,7	41,8	116,0
H ₂ /K _{hd} BNNC ₁₈₀	203,7	390,5	-131,4	-301,6	131,4	301,6	42,4	123,0
K _{By} BNNC ₂₄₀	384,9	378,2	-409,6	-415,5	409,6	415,5	217,9	228,3
H ₂ /K _{By} BNNC ₂₄₀	396,0	383,1	-398,1	-410,2	398,1	410,2	200,1	219,6
K _{Bhy} BNNC ₂₄₀	394,1	287,5	-377,8	-473,7	377,8	473,7	181,1	390,2
H ₂ /K _{Bhy} BNNC ₂₄₀	400,2	287,3	-373,6	-475,6	373,6	475,6	174,4	393,6
K _{Ny} BNNC ₂₄₀	216,2	355,5	-235,3	-346,3	235,3	346,3	128,0	168,7
H ₂ /K _{Ny} BNNC ₂₄₀	218,8	358,4	-232,6	-345,0	232,6	345,0	123,6	166,1

Çizelge 4.26 (devam) : K ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

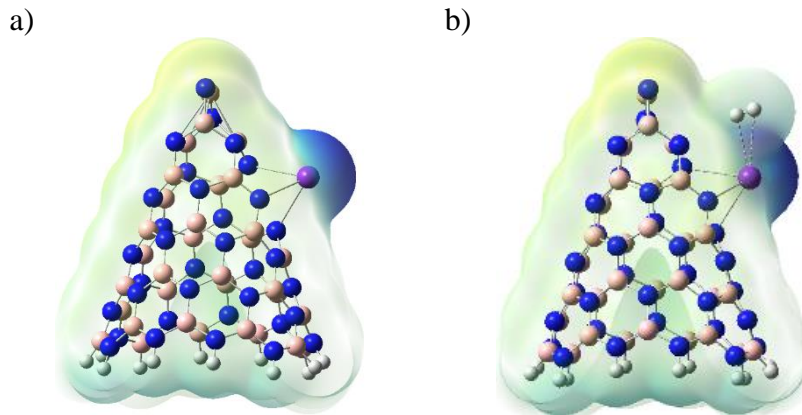
MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
K _{Nhy} BNNC ₂₄₀	237,6	393,6	-261,9	-391,7	261,9	391,7	144,3	194,9
H ₂ /K _{Nhy} BNNC ₂₄₀	252,2	402,3	-247,0	-382,2	247,0	382,2	121,0	181,6
K _d BNNC ₂₄₀	268,3	378,3	-299,7	-391,0	299,7	391,0	167,4	202,1
H ₂ /K _d BNNC ₂₄₀	288,9	389,8	-277,9	-378,6	277,9	378,6	133,7	183,9
K _{hd} BNNC ₂₄₀	235,5	386,8	-264,7	-393,4	264,7	393,4	148,7	200,0
H ₂ /K _{hd} BNNC ₂₄₀	251,2	396,9	-249,1	-382,2	249,1	382,2	123,5	184,0
K _{By} BNNC ₃₀₀	314,3	214,8	-312,0	-363,0	312	363,0	154,9	306,8
H ₂ /K _{By} BNNC ₃₀₀	396,0	383,1	-398,1	-410,2	398,1	410,2	200,1	219,6
K _{Bhy} BNNC ₃₀₀	394,1	287,5	-377,8	-473,7	377,8	473,7	181,1	390,2
H ₂ /K _{Bhy} BNNC ₃₀₀	400,2	287,3	-373,6	-475,6	373,6	475,6	174,4	393,6
K _{Nhy} BNNC ₃₀₀	216,2	355,5	-235,3	-346,3	235,3	346,3	128,0	168,7
H ₂ /K _{Nhy} BNNC ₃₀₀	218,8	358,4	-232,6	-345,0	232,6	345,0	123,6	166,1
K _d BNNC ₃₀₀	237,6	393,6	-261,9	-391,7	261,9	391,7	144,3	194,9
H ₂ /K _d BNNC ₃₀₀	252,2	402,3	-247,0	-382,2	247,0	382,2	121,0	181,6
K _{hd} BNNC ₃₀₀	268,3	378,3	-299,7	-391,0	299,7	391,0	167,4	202,1
H ₂ /K _{hd} BNNC ₃₀₀	288,9	389,8	-277,9	-378,6	277,9	378,6	133,7	183,9

En yüksek hidrojen etkileşimi gösteren K_{Bhy} BNNC₂₄₀ yapısının optimize ve hidrojen adsorplandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.52’de sunulmaktadır. Adsorpsiyondan sonra, hidrojen molekülünün zayıf etkileşiminden dolayı HOMO-LUMO görsellerinde bariz bir değişim olmamıştır. Ekler kısmında Şekil B.5’de diğer K modifiye edilmiş BNNC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde çok az olan yük transferi nedeniyle bariz bir değişim gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.52 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) K_{Bhy} BNNC₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_{Bhy} BNNC₂₄₀ yapıları.

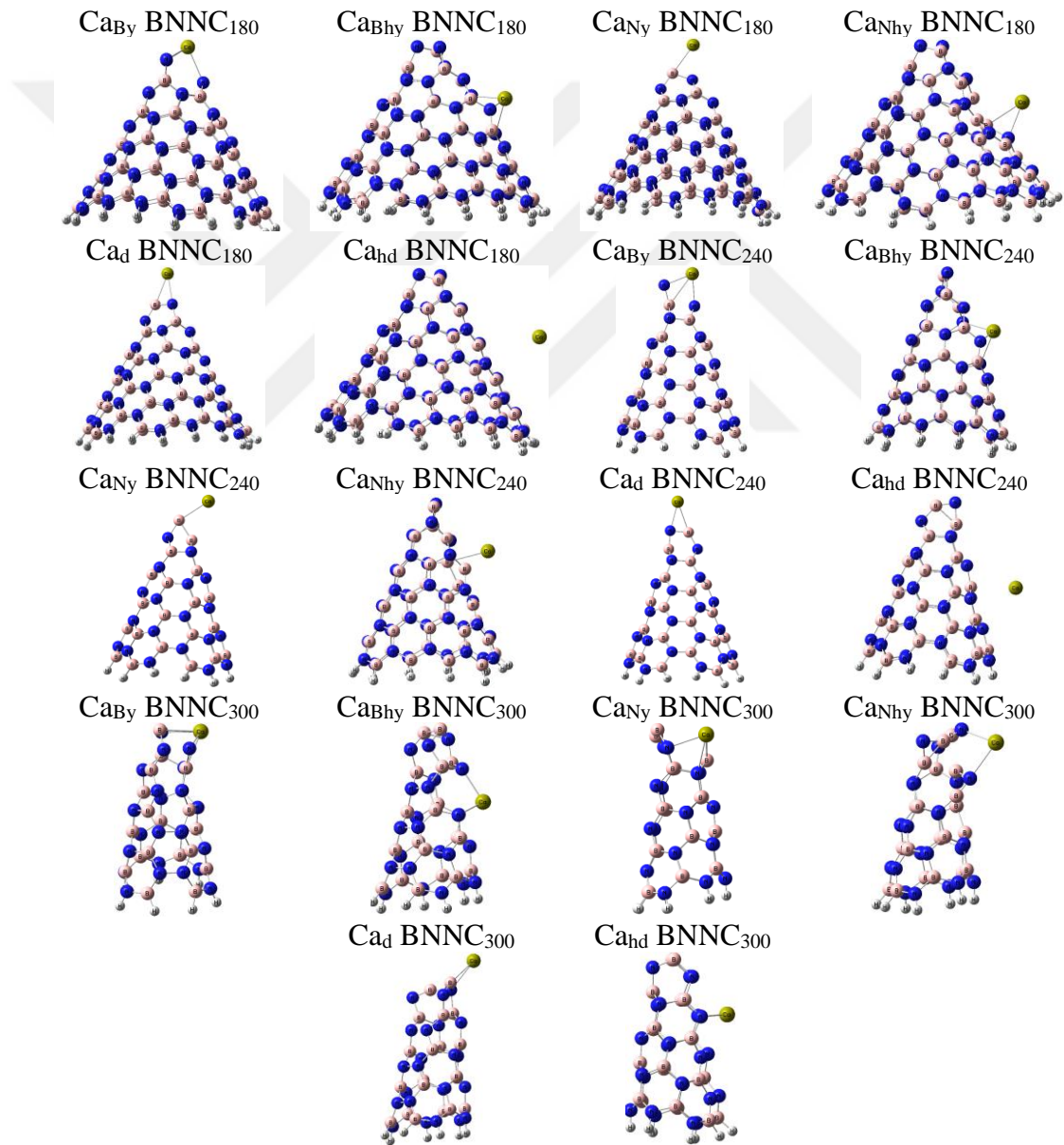
Şekil 4.53’de, optimize edilmiş K_{Bhy} BNNC₂₄₀ yapısındaki pozitif bölgeler, K yüklenmiş bölgede görülmektedir. Bu yapı üzerinde hidrojen etkileşiminin zayıf olduğu için ESP görüntülerinde pozitif bölge değişmeden kalmıştır. Ekler kısmında Şekil B.6’da diğer K modifiye edilmiş BNNC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Bu yapılar üzerinde hidrojen etkileşimi zayıf olduğu için ESP görüntülerinde belirgin bir değişim görülmemektedir.



Şekil 4.53 : ESP görüntüleri; a) K_{Bhy} BNNC₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_{Bhy} BNNC₂₄₀ yapıları.

4.2.3 Kalsiyum atomu ile modifikasyon

BNNC₁₈₀, BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarının modifikasyonu, Ca atomları ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak gerçekleştirildi. Modifikasyon için BNNC yapılarının tepe ve halka bölgeleri seçildi. Ancak, BNNC yapısında hem B hem de N atomları bulunduğundan, yükleme modifikasyonu B ve N atomları için ayrı ayrı gerçekleştirildi. İlk olarak, yapıların spin değerleri, yapılar üzerinde SPE hesapları gerçekleştirilerek belirlendi. Daha sonra, denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.54'de gösterilmektedir.



Şekil 4.54 : Ca modifiye edilmiş BNNC yapılar.

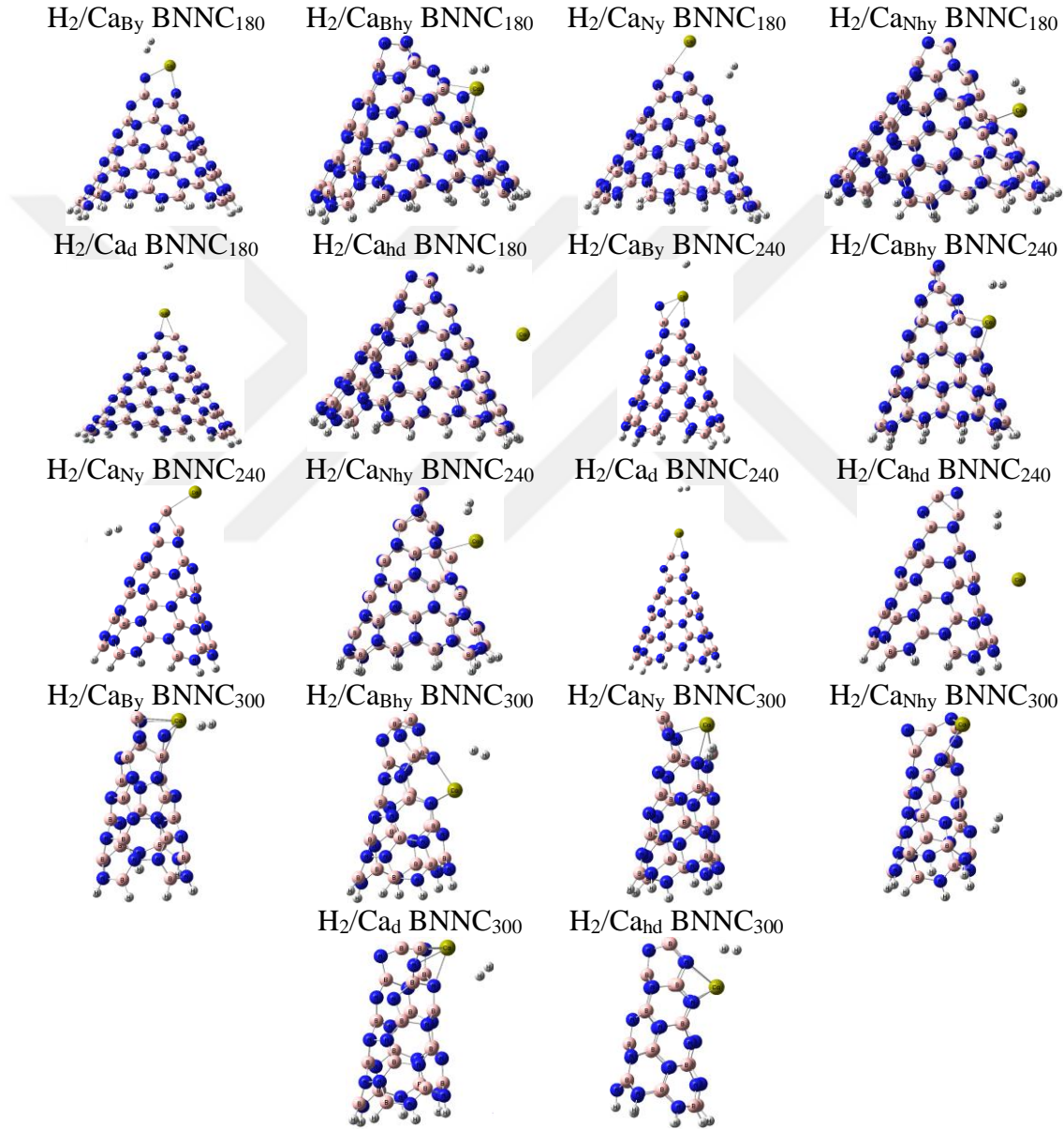
Çizelge 4.28, optimize edilmiş BNNC yapılarındaki Ca-N ve Ca-B arasındaki bağ uzunluklarını içermektedir. Optimize edilen BNNC yapılarında, Ca-N bağları 2.16 ile 2.63 Å arasında değişirken, Ca-B bağları 2.50 ile 2.75 Å aralığındadır. Daha önceki bir çalışmada Esrafil (2022), Ca-N bağ uzunluğu 2.32 Å olarak rapor edilmiştir. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekanslarının incelenmesinde, negatif frekans değerleri tespit edilememiştir. Bu sonuçlar, optimizasyonu yapılan Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının doğru ve kararlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.28 : Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Ca-BNNC	H ₂ /Ca-BNNC	Ca-BNNC	H ₂ /Ca-BNNC	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
	Ca-N/Ca-B	Ca-H	Ca	H ₂					
Ca _{By} BNNC ₁₈₀	2,31, 2,51/-	2,27/2,33	2,52	1,707	1,746	0,134	-4,3	-6,7	16,1
Ca _{Bhy} BNNC ₁₈₀	2,28, 2,40/-	2,24, 2,31/-	2,70	1,779	1,738	0,007	-4,6	-7,1	22,4
Ca _{Ny} BNNC ₁₈₀	2,63/2,60	2,64/2,61	3,82	0,675	0,670	-0,002	0,5	-1,9	20,8
Ca _{Nhy} BNNC ₁₈₀	2,57/2,70	2,72/2,60	3,53	0,913	0,918	0,0048	-4,6	-7,1	22,4
Ca _d BNNC ₁₈₀	2,48/2,55	2,48/2,55	5,05	0,776	0,782	0	4,5	2,1	19,5
Ca _{hd} BNNC ₁₈₀	3,80/3,94	3,89/3,94	5,31	0	0	0	1,7	-0,8	22,5
Ca _{By} BNNC ₂₄₀	2,16/2,75	2,16/2,76	2,83	1,701	1,670	0,013	-0,9	-3,5	16,3
Ca _{Bhy} BNNC ₂₄₀	2,16, 2,41/-	2,31, 2,41/-	2,68	1,773	1,734	0,012	-8,8	-11,3	17,4
Ca _{Ny} BNNC ₂₄₀	-2,52	-2,52	6,23	0,793	0,795	0	1,4	-1,1	23,6
Ca _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-2,74	-2,74	3,53	0,865	0,858	0,015	1,9	-0,5	24,5
Ca _d BNNC ₂₄₀	2,30/2,50	2,30/2,49	4,48	0,927	0,937	0	6,7	4,3	8,9
Ca _{hd} BNNC ₂₄₀	3,72/-	3,73/-	5,74	0,002	0,002	0,004	-0,9	-3,4	23,4
Ca _{By} BNNC ₃₀₀	2,44, 2,40/-	2,44, 2,41/-	2,69	1,743	1,718	0,008	-7,9	-10,4	17,3
Ca _{Bhy} BNNC ₃₀₀	2,32, 2,34/-	2,32, 2,35/-	2,70	1,759	1,726	0,011	-4,5	-7,0	18,5
Ca _{Ny} BNNC ₃₀₀	2,42, 2,53	2,43, 2,54	2,69	1,445	0,408	0,012	-5,1	-7,5	19,9
Ca _{Nhy} BNNC ₃₀₀	2,48, 2,56	2,48, 2,57	6,13	0,925	0,925	0,002	2,3	-0,2	26,3
Ca _d BNNC ₃₀₀	2,45/2,56	2,36/2,52	2,71	0,915	1,564	0,016	-10,5	-10,9	4,2
Ca _{hd} BNNC ₃₀₀	2,32, 2,30	2,34, 2,34	2,65	1,779	1,737	0,010	-22,1	-22,6	2,1

Ca modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.55'de gösterilmiştir. Hidrojen adsorpsiyon sonrası elde edilen enerji değerleri, Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapıları için Çizelge 4.28'de sunulmuştur. Bu enerji değerlerini incelediğimizde, BNNC₁₈₀ ve BNNC₂₄₀ yapılarına tepe bölgesinden Ca atomunun dekore edildiğinde entalpi değerinin 0.9 kJ/mol'den büyük olması, bu yapıların

hidrojen molekülünü adsorplamadığını göstermektedir. Diğer yapılar ise, hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri 0,9 kJ/mol'den küçük olduğu için hidrojeni adsorplayabilirler (Perry, 1997). Adsorpsiyon işlemlerinden sonra Ca-N/B bağ uzunluklarında meydana gelen küçük değişimler, sınırlı adsorpsiyon etkileşimini desteklemektedir. Yük dağılımları analiz edildiğinde, hidrojen molekülünden nanokoniye doğru çok az bir yük transferi gerçekleşir. Ayrıca, Gibbs serbest enerji değerleri sıfırdan büyük olduğundan adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmez.



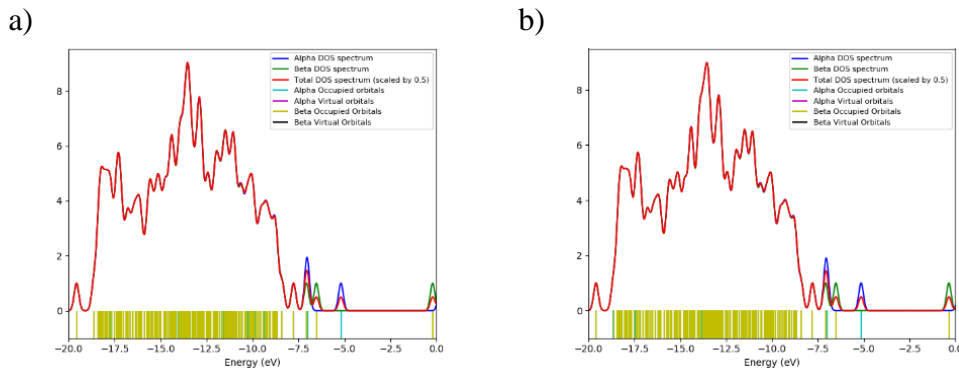
Şekil 4.55 : Hidrojen adsorplanmış Ca modifiye edilmiş BNNC yapılar.

Çizelge 4.29, BNNC yapılarının elektronik ve iş fonksiyonu sensör özelliklerini açıklayan veriler sunmaktadır. Bu çizelgede, optimize edilmiş ve hidrojen adsorpsiyonu gerçekleşmiş Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının E_g değerleri ve

bu değerlerdeki değişimler sunulmaktadır. ΔE_g değerlerini incelediğimizde, Ca_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısında -15.4 kJ/mol'luk bir azalma olduğunu görülmektedir. Bu azalma, oldukça küçüktür ve bu yapının düşük bir elektronik sensör kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yapılarda ise, E_g değerlerinde belirgin bir azalma gerçekleşmemiştir. % Φ değişimlerine bakıldığında, birçok yapıda azalma olmuştur. Bu sonuç, Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının Φ sensör yeteneklerine sahip olduğunu göstermektedir. BNNC₁₈₀ yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu sonrası Φ değerlerinde daha belirgin azalmalar görülmesi, bu yapıların daha iyi Φ sensör yeteneklerine sahip olduğunu göstermektedir.

HOMO-LUMO değerlerinden yararlanarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofilitiklik değerleri hesaplanmış ve bu değerler Çizelge 4.30'de listelenmiştir. Yapılarda adsorpsiyondan sonra, kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde adsorpsiyonun etkisi ile bir miktar artış olduğu görülmektedir. Ayrıca, elektronegatiflik değerlerinde ise bir azalma meydana gelmiştir.

Adsorpsiyondan sonra yapıların E_g değerlerindeki değişimler, aynı zamanda DOS grafikleri yardımıyla da incelendi. Şekil 4.56'da, elektronik sensör özellikleri gösteren Ca_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait DOS grafikleri sunulmaktadır. E_g değerindeki azalmanın düşük olması nedeniyle, DOS görüntülerinde belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Ayrıca, Ekler bölümünde, diğer Ca modifiye edilmiş BNNC yapılar için de DOS grafikleri Şekil B.7'de verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra DOS grafiklerinde belirgin bir değişim olmaması, bu yapıların sensör özelliğine sahip olmadığını desteklemektedir.



Şekil 4.56 : DOS görüntüleri; a) Ca_{Ny} BNNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ca_{Ny} BNNC₁₈₀ yapıları.

Çizelge 4.29 : Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _{By} BNNC ₁₈₀	-610,5	-608,1	-204,9	-75,2	405,6	533								
H ₂ /Ca _{By} BNNC ₁₈₀	-613,7	-626,4	-98,1	-97,7	515,6	528,7	110,0	0,0	-407,7	-341,6	407,7	341,6	-12,7	6,0
Ca _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-638,7	-638,5	-75,4	-194,9	563,3	443,7								
H ₂ /Ca _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-667,1	-666,8	14,5	-248,9	681,6	418	118,3	9,9	-357	-416,7	357	416,7	-8,6	9,9
Ca _{Ny} BNNC ₁₈₀	-500,6	-629,4	21,6	-19,2	522,1	610,2								
H ₂ /Ca _{Ny} BNNC ₁₈₀	-496	-628,8	22,7	-33,9	518,7	594,8	-3,5	-15,4	-239,5	-324,3	239,5	324,3	-1,2	2,2
Ca _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-548,2	-667,6	24,4	-8,2	572,5	659,4								
H ₂ /Ca _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-530,7	-674,9	56,1	5,7	586,8	680,6	14,3	21,6	-261,9	-337,8	261,9	337,8	-9,4	-1,0
Ca _d BNNC ₁₈₀	-521,2	-	-80,1	-	441,1	-								
H ₂ /Ca _d BNNC ₁₈₀	-521,3	-	-79,2	-	442,1	-	1,0	-	-300,6	-	300,6	-	-0,1	-
Ca _{hd} BNNC ₁₈₀	-518,7	-	45,4	-	564,1	-								
H ₂ /Ca _{hd} BNNC ₁₈₀	-518	-	45,6	-	563,6	-	-0,5	-	-236,6	-	236,6	-	-0,2	-
Ca _{By} BNNC ₂₄₀	-675,3	-618,8	-148,8	-150,4	526,6	468,4								
H ₂ /Ca _{By} BNNC ₂₄₀	-670,8	-613,8	-95,6	-104,4	575,2	509,4	48,6	41,0	-412,0	-383,2	412,0	383,2	-7,0	-6,6
Ca _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-750,4	-748,8	-67,9	-204,1	682,5	544,8								
H ₂ /Ca _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-751,4	-749,7	-45,8	-203,6	705,6	546,1	23,1	1,3	-409,2	-476,5	409,2	476,5	-2,6	0,0
Ca _{Ny} BNNC ₂₄₀	-537,3	-813,2	43,4	-58,7	580,8	754,5								
H ₂ /Ca _{Ny} BNNC ₂₄₀	-539,0	-814,4	42,3	-60,6	581,3	753,7	0,5	-0,8	-247,0	-436,0	247,0	436,6	0,6	-0,4

Çizelge 4.29 (devam) : Ca ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	B	α	β	α	β	α	β	α	B	α	β	α	β
Ca _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-480,2	-841,4	-0,3	-115,9	479,9	725,5					240,2	239,3		
H ₂ /Ca _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-477,2	-840,4	-1,3	-121	475,9	719,3	-4,0	-6,1	-478,6	-480,7	478,6	480,7	-0,4	0,4
Ca _d BNNC ₂₄₀	-575,4	-	-119,2	-	456,2	-					347,3	-		
H ₂ /Ca _d BNNC ₂₄₀	-574,3	-	-112,8	-	461,5	-	5,3	-	-347,3	-	343,5	-	-1,1	-
Ca _{hd} BNNC ₂₄₀	-533,9	-	6,1	-	540,1	-					263,9	-		
H ₂ /Ca _{hd} BNNC ₂₄₀	-534,4	-	9,7	-	544,1	-	4,0	-	-263,9	-	262,4	-	-0,6	-
Ca _{By} BNNC ₃₀₀	-605,6	-656,8	-119,7	-121,4	485,9	535,5					362,6	389,1		
H ₂ /Ca _{By} BNNC ₃₀₀	-604,1	-657,8	-102,2	-103,5	501,9	554,3	16,0	18,8	-362,6	-389,1	353,1	380,6	-2,6	-2,2
Ca _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-682,8	-680	-76	-109,2	606,9	570,8					379,4	394,6		
H ₂ /Ca _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-682,7	-679,9	-77,1	-111	605,6	568,9	-1,2	-1,8	-379,4	-394,6	379,4	394,6	0,1	0,2
Ca _{Ny} BNNC ₃₀₀	-627,7	-647,4	-107,1	-112	520,6	535,4					367,4	379,7		
H ₂ /Ca _{Ny} BNNC ₃₀₀	-628,1	-646,3	-92	-100,8	536,1	545,6	15,5	10,1	-367,4	-379,7	360,1	373,5	-2	-1,6
Ca _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-539,2	-694,8	-14,2	-10,1	525	684,7					276,7	352,4		
H ₂ /Ca _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-539,1	-694,8	-14,2	-10,3	524,9	684,5	-0,1	-0,2	-276,7	-352,4	276,7	352,4	0	0
Ca _d BNNC ₃₀₀	-657	-	-168,3	-	488,7	-					412,6	-		
H ₂ /Ca _d BNNC ₃₀₀	-674,3	-	-71	-	603,3	-	114,6	-	-412,6	-	372,6	-	-9,7	-
Ca _{hd} BNNC ₃₀₀	-700,9	-	-56,8	-	644,1	-					378,9	-		
H ₂ /Ca _{hd} BNNC ₃₀₀	-647,5	-	-78	-	569,5	-	-74,5	-	-378,9	-	362,8	-	-4,3	-

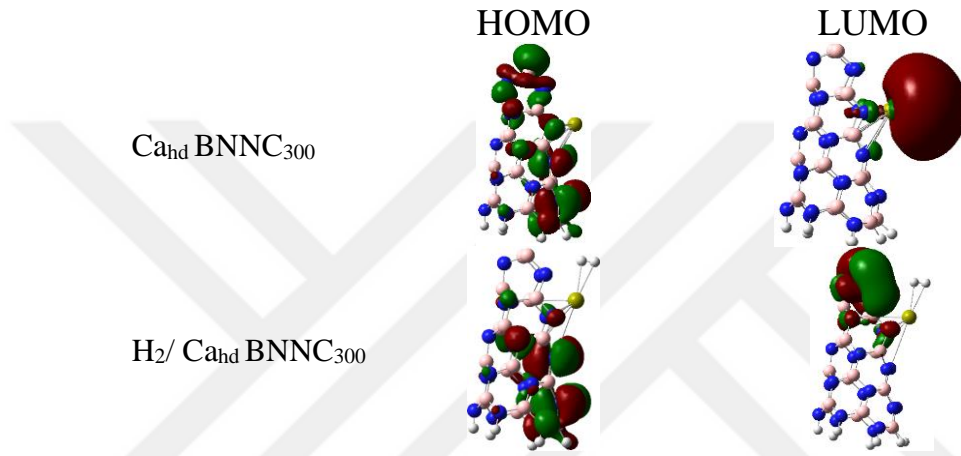
Çizelge 4.30 : Ca ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _{By} BNNC ₁₈₀	202,8	266,5	-407,7	-341,6	407,7	341,6	409,7	219,0
H ₂ /Ca _{By} BNNC ₁₈₀	257,8	264,3	-355,9	-362,0	355,9	362,0	245,6	247,9
Ca _{Bhy} BNNC ₁₈₀	281,7	221,8	-357,0	-416,7	357,0	416,7	226,3	391,4
H ₂ /Ca _{Bhy} BNNC ₁₈₀	340,8	209,0	-326,3	-457,8	326,3	457,8	156,2	501,6
Ca _{Ny} BNNC ₁₈₀	261,1	305,1	-239,5	-324,3	239,5	324,3	109,9	172,3
H ₂ /Ca _{Ny} BNNC ₁₈₀	259,3	297,4	-236,6	-331,4	236,6	331,4	108,0	184,6
Ca _{Nhy} BNNC ₁₈₀	286,3	329,7	-261,9	-337,9	261,9	337,9	119,8	173,1
H ₂ /Ca _{Nhy} BNNC ₁₈₀	293,4	340,3	-237,3	-334,6	237,3	334,6	95,9	164,5
Ca _d BNNC ₁₈₀	220,5	-	-300,6	-	300,6	-	204,9	-
H ₂ /Ca _d BNNC ₁₈₀	221,0	-	-300,2	-	300,2	-	203,9	-
Ca _{hd} BNNC ₁₈₀	282,0	-	-236,6	-	236,6	-	99,3	-
H ₂ /Ca _{hd} BNNC ₁₈₀	281,8	-	-236,2	-	236,2	-	99,0	-
Ca _{By} BNNC ₂₄₀	263,3	234,2	-412	-384,6	412,0	384,6	322,4	315,7
H ₂ /Ca _{By} BNNC ₂₄₀	287,6	254,7	335,4	-359,1	-143,8	359,1	23,9	253,1
Ca _{Bhy} BNNC ₂₄₀	341,2	272,4	-409,2	-476,5	409,2	476,5	245,3	416,7
H ₂ /Ca _{Bhy} BNNC ₂₄₀	352,8	273,0	-398,6	-476,7	398,6	476,7	225,1	416,1
Ca _{Ny} BNNC ₂₄₀	290,4	377,3	-247,0	-436,0	247,0	436,0	105,0	251,9
H ₂ /Ca _{Ny} BNNC ₂₄₀	290,6	376,9	-248,4	-437,5	248,4	437,5	106,1	254,0

Çizelge 4.30 (devam) : Ca ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

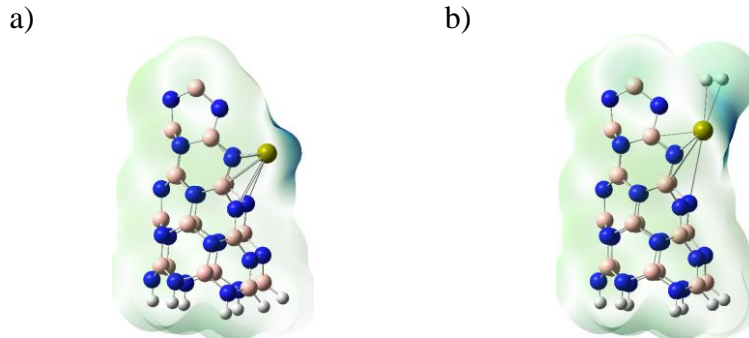
MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _{Nhy} BNNC ₂₄₀	239,9	362,7	-240,2	-478,6	240,2	478,6	120,3	315,8
H ₂ /Ca _{Nhy} BNNC ₂₄₀	237,9	359,7	-239,3	-480,7	239,3	480,7	120,3	321,2
Ca _d BNNC ₂₄₀	228,1	-	-347,3	-	347,3	-	264,4	-
H ₂ /Ca _d BNNC ₂₄₀	230,7	-	-343,5	-	343,5	-	255,7	-
Ca _{hd} BNNC ₂₄₀	270	-	-263,9	-	263,9	-	128,9	-
H ₂ /Ca _{hd} BNNC ₂₄₀	272	-	-262,4	-	262,4	-	126,5	-
Ca _{By} BNNC ₃₀₀	243	267,7	-362,6	-389,1	362,6	389,1	270,6	282,7
H ₂ /Ca _{By} BNNC ₃₀₀	251	277,1	-353,1	-380,6	353,1	380,6	248,5	261,4
Ca _{Bhy} BNNC ₃₀₀	303,4	285,4	-379,4	-394,6	379,4	394,6	237,2	272,8
H ₂ /Ca _{Bhy} BNNC ₃₀₀	302,8	284,5	-379,9	-395,4	379,9	395,4	238,3	274,8
Ca _{Ny} BNNC ₃₀₀	260,3	267,7	-367,4	-379,7	367,4	379,7	259,3	269,3
H ₂ /Ca _{Ny} BNNC ₃₀₀	268,0	272,8	-360,1	-373,5	360,1	373,5	241,8	255,8
Ca _{Nhy} BNNC ₃₀₀	262,5	342,3	-276,7	-352,4	276,7	352,4	145,8	181,4
H ₂ /Ca _{Nhy} BNNC ₃₀₀	262,5	342,2	-276,7	-352,5	276,7	352,5	145,8	181,6
Ca _d BNNC ₃₀₀	244,3	-	-412,6	-	412,6	-	348,4	-
H ₂ /Ca _d BNNC ₃₀₀	301,6	-	-378,9	-	378,9	-	222,9	-
Ca _{hd} BNNC ₃₀₀	322,0	-	-263,9	-	263,9	-	128,9	-
H ₂ /Ca _{hd} BNNC ₃₀₀	284,8	-	-362,8	-	362,8	-	231,0	-

En yüksek hidrojen etkileşimi gösteren $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{BNNC}_{300}$ yapısının optimize ve hidrojen adsorplandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.57’de sunulmaktadır. Adsorpsiyondan sonra, HOMO’lar yük transferinin etkisi ile nanokoninin alt kısımlarına doğru yönelmiştir. LUMO’lar ise Ca atomunun üzerinde yoğunlaşmışken, adsorpsiyondan sonra nanokoniye doğru yönelmiştir. Ekler kısmında Şekil B.8’de diğer Ca modifiye edilmiş BNNC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. HOMO-LUMO görsellerinde, yük transferinin etkisiyle adsorpsiyondan sonra değişimler görülmektedir.



Şekil 4.57 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{BNNC}_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{BNNC}_{300}$ yapıları.

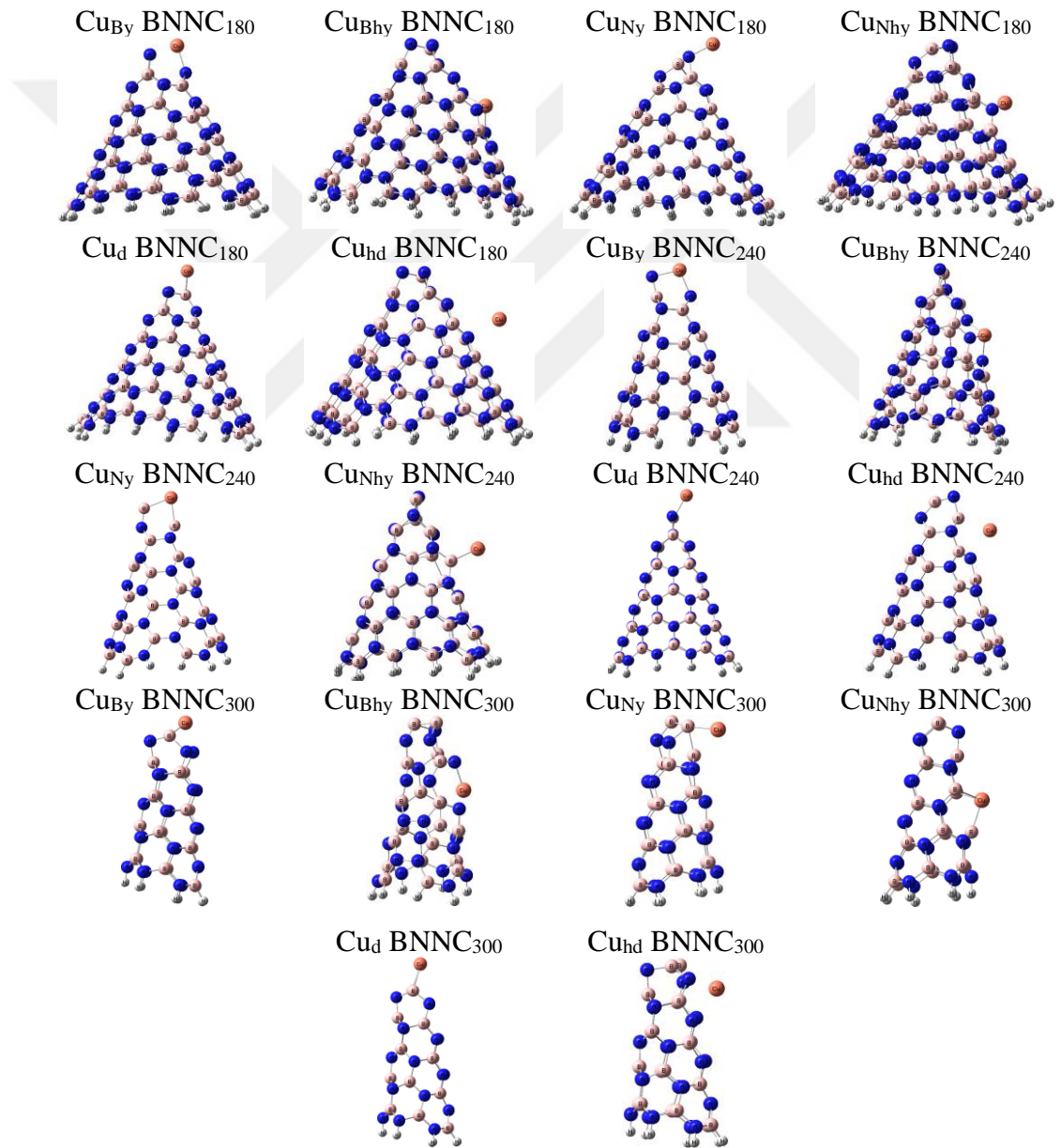
Şekil 4.58’de, optimize edilmiş $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{BNNC}_{300}$ yapısındaki pozitif bölgeler, Ca yüklenmiş bölgede görülmektedir. Bu yapı üzerinde hidrojen etkileşiminin zayıf olduğu için ESP görüntülerinde pozitif bölge değişmeden kalmıştır. Ekler kısmında Şekil B.9’da diğer Ca modifiye edilmiş BNNC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Bu yapılar üzerinde hidrojen etkileşimi zayıf olduğu için ESP görüntülerinde belirgin bir değişim görülmemektedir.



Şekil 4.58 : ESP görüntüleri; a) $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{BNNC}_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{BNNC}_{300}$ yapıları.

4.2.4 Bakır atomu ile modifikasyon

Yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak, Cu atomunun BNNC₁₈₀, BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarına modifikasyonu gerçekleştirildi. BNNC yapılarının tepe ve halka bölgeleri modifikasyon için tercih edildi. BNNC yapısı B ve N atomlarına oluştuğu için yükleme modifikasyonu B ve N atomları için ayrı ayrı gerçekleştirildi. İlk olarak, yapıların spin değerleri, yapılar üzerinde SPE hesapları gerçekleştirilerek belirlendi. Daha sonra, denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.59'da gösterilmektedir.



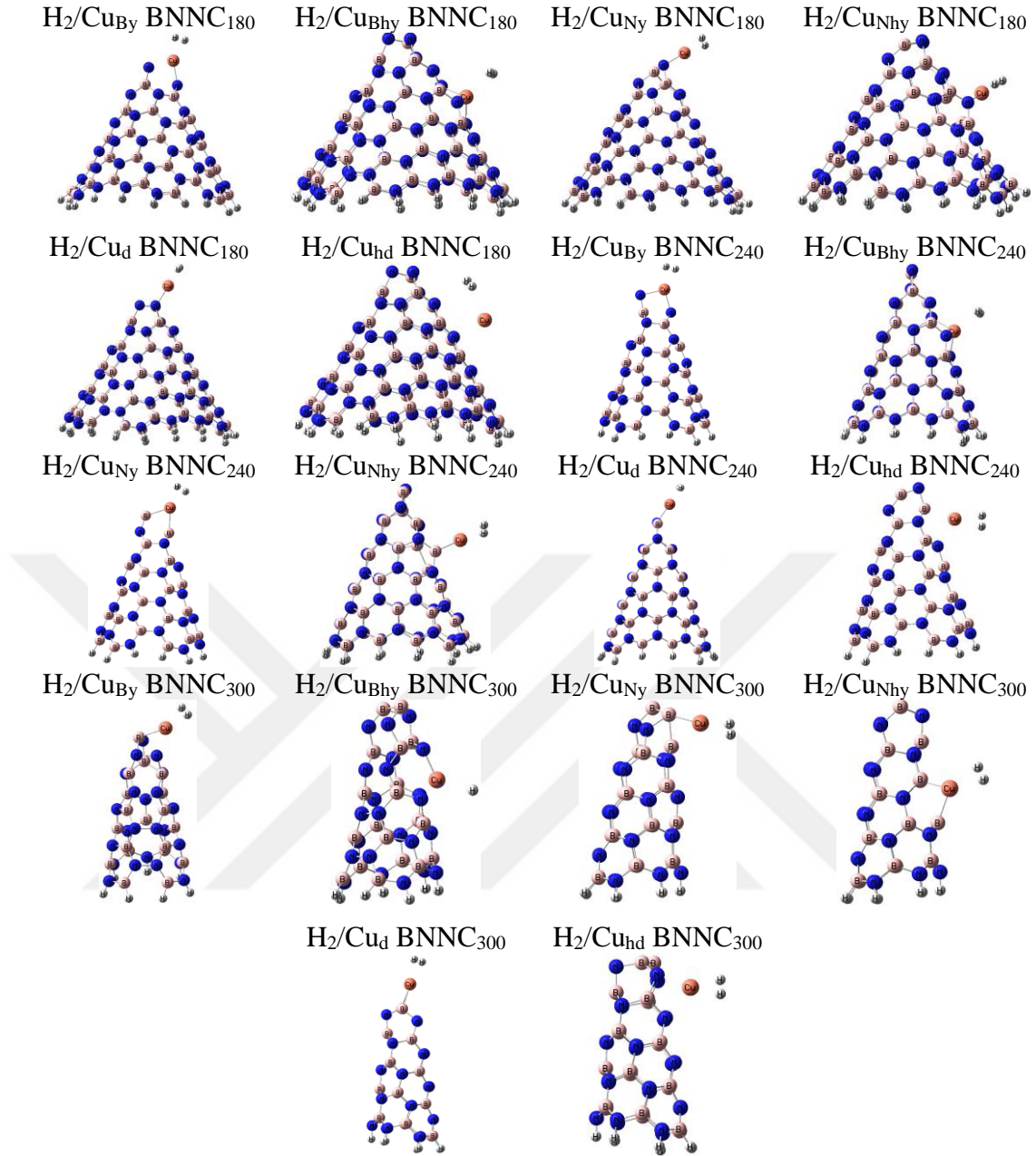
Şekil 4.59 : Cu modifiye edilmiş BNNC yapıları.

Çizelge 4.31, optimize edilmiş BNNC yapılarındaki Cu-N ve Cu-B arasındaki bağ uzunluklarını içermektedir. Cu ile modifiye edilmiş yapıların Cu-B ve Cu-N bağ uzunlukları sırasıyla 1,97-2,16 Å ve 1,86-2,05 Å arasında yer almaktadır. Literatürde Cu-B bağ uzunlukları teorik olarak 1.92 Å ve 2.27 Å olarak belirlenmiştir (Hussain vd., 2020; Arshad vd., 2023). Cu-N bağ uzunlukları ise bor nitrür nanoyapılarda 1,95 Å ve 2,22 Å olarak bulunmuştur (Hussain vd., 2020; Rohmann vd., 2016). Cu modifiye edilmiş BNNC yapılarının kararlılığı, optimize edilmiş yapılarda önceki hesaplamalardan elde edilen değerler arasındaki uyum ile kanıtlanmıştır. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekanslarının incelenmesinde, negatif frekans değerleri tespit edilememesi de bu yapıların doğru ve kararlı olduklarını desteklemektedir.

Çizelge 4.31 : Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å			NBO Yükler, e			Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Cu-BNNC	H ₂ /Cu-BNNC		Cu-BNNC	H ₂ /Cu-BNNC		ΔE	ΔH	ΔG
	Cu-N/Cu-B		Cu-H	Cu	H ₂				
Cu _{By} BNNC ₁₈₀	1,90, 2,03/-	1,92, 2,08/-	1,78	0,885	0,671	0,071	-27,5	-29,9	-4,5
Cu _{Bhy} BNNC ₁₈₀	1,88, 1,88/-	1,89, 1,89/-	2,24	0,969	0,88	0,06	-6,3	-8,8	-16,2
Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀	1,86/2,74	1,85/2,75	1,71	0,682	0,662	0,053	-48,2	-48,6	-16,9
Cu _{Nhy} BNNC ₁₈₀	1,93/2,20	1,90/2,50	1,71	0,725	0,615	0,069	-39,5	-42	-11,7
Cu _d BNNC ₁₈₀	2,12/2,11	2,02/2,13	1,75	0,469	0,568	0,032	-15,1	-17,5	-13,8
Cu _{nd} BNNC ₁₈₀	2,32/2,94	2,32/2,94	3,05	0	0,002	0,001	1,6	-0,9	25,5
Cu _{By} BNNC ₂₄₀	1,92, 1,92/-	1,92, 1,97/-	1,84	0,853	0,709	0,057	-20,1	-22,6	5,8
Cu _{Bhy} BNNC ₂₄₀	1,91, 1,92/-	1,93, 1,93/-	2,17	0,947	0,839	0,068	-8,5	-11,1	14,5
Cu _{Ny} BNNC ₂₄₀	-/2,01, 2,06	-/2,03, 2,03	1,80	0,388	0,218	0,054	-24,2	-26,7	5,2
Cu _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-/1,99	-/2,01	1,94	0,244	0,296	0,044	-7,9	-10,4	20,3
Cu _d BNNC ₂₄₀	2,01/2,03	1,89/2,18	1,70	0,596	0,58	0,044	-33,2	-35,7	-5,8
Cu _{nd} BNNC ₂₄₀	2,27/2,24	2,22/2,21	1,90	0,504	0,584	0,040	-5,8	-8,2	21,9
Cu _{By} BNNC ₃₀₀	2,05/2,09	2,02, 2,13/-	1,77	0,636	0,559	0,045	-24,9	-27,3	2,1
Cu _{Bhy} BNNC ₃₀₀	1,88, 2,02/-	1,89, 2,03/-	2,11	0,924	0,791	0,072	-8,4	-10,9	16,5
Cu _{Ny} BNNC ₃₀₀	-/1,97	-/1,99	1,82	0,64	0,577	0,059	-25,1	-27,5	3,6
Cu _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-/2,16, 2,14	-/2,19, 2,15	1,92	0,349	0,129	0,08	-16,5	-18,9	8,3
Cu _d BNNC ₃₀₀	-/2,11, 2,09	-/2,15, 2,08	1,92	0,57	0,543	0,057	-14,7	-17,2	13,1
Cu _{nd} BNNC ₃₀₀	2,04/-	1,98/-	1,69	0,779	0,677	0,043	-41,8	-44,3	-15,1

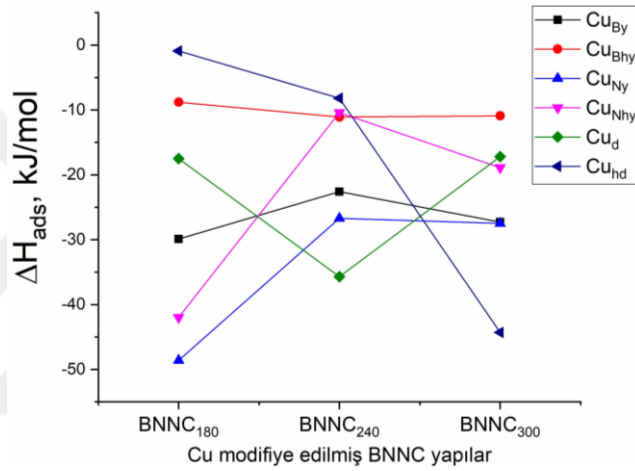
Cu modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.60'da gösterilmiştir.



Şekil 4.60 : Hidrojen adsorplanmış Cu modifiye edilmiş BNNC yapılar.

Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri Çizelge 4.31'de listelenmiştir. Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının adsorpsiyon entalpi değerleri, bu yapıların hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilceğini göstermektedir. Cu atomunun modifikasyonu, saf BNNC yapılarına hidrojen adsorpsiyon yeteneği kazandırmıştır. Cu atomunun azot atomu yerine yüklendiği BNNC yapıları üzerinde -48.6 ve -42.0 kJ/mol'luk yüksek adsorpsiyon entalpi değerleri elde edilmiştir.

Şekil 4.61, Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırmasını sunmaktadır. BNNC₁₈₀ yapısında, N atomu yerine Cu yüklemesi, B atomu yerine yüklenmesinden daha yüksek hidrojen etkileşimi göstermiştir. Ancak, BNNC yapısında eğilim açısı arttıkça, hem hidrojen etkileşimi azalmakta hem de Cu atomunun iki farklı konumda yükleme modifikasyonunda değerler birbirine yaklaşmaktadır. Ayrıca, Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarında, tepe konumda yükleme modifikasyonun, halka konumundakine göre daha yüksek hidrojen etkileşimi sağladığı gözlemlenmiştir. Cu atomunun dekorasyon ile modifikasyonunda, eğilim açısı arttıkça halka kısmında hidrojen ile etkileşim artmaktadır.



Şekil 4.61 : Cu modifiye edilmiş BNNC yapılarında elde edilen adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırılması.

Umut verici bir hidrojen depolama malzemesi olabilmesi için, malzemenin hidrojeni hızlı bir şekilde adsorbe edebilmesi ve serbest bırakabilmesi ve birim hacim veya ağırlığa karşılık yüksek yoğunluğa sahip olması önemlidir. Bu gereksinimleri karşılamak için, malzemenin üzerine hidrojen adsorpsiyonu için gereken enerji -0.2 ile -0.7 eV arasında olmalıdır. Çizelge 4.31, istenilen aralıkta adsorpsiyon enerjilerine sahip olan BNNC yapılarında hidrojen adsorpsiyonu için çeşitli yapıları sunmaktadır. Daha önceki araştırmalarda Pt yüklenmiş BNNT ve Ni ile dekore edilmiş BN nanotabaka yapılarında hidrojen adsorpsiyonu için sırasıyla -35,2 ve -49,2 kJ/mol'lük adsorpsiyon enerjileri rapor edilmiştir (Wu vd., 2006; Zhou vd., 2018). Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarındaki hidrojen adsorpsiyonu, adsorpsiyon enerjisi değerleri açısından diğer bor nitrür nano yapıları ile benzerlik göstermektedir. Gibbs serbest enerji değerleri, Cu ile modifiye edilmiş BNNC₁₈₀, Cu_d BNNC₂₄₀ ve Cu_{hd} BNNC₃₀₀ yapılarında adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşmesi, Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen adsorbenti olarak kullanılmasında avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada, BNNC yapıları üzerinde en yüksek hidrojen etkileşimi gösteren Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ ve Cu_{hd} BNNC₃₀₀ yapıları için BSSE enerji hesaplamaları da yapılmıştır. Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ ve Cu_{hd} BNNC₃₀₀ yapıları için BSSE enerji değerleri sırasıyla 1,03 ve 0,97 kcal/mol olarak hesaplandı. Bu değerler, WB97XD yöntemi kullanılarak yapılan hesaplamalarda BSSE düzeltmesinin ihmal edilebilir bir etkisi olduğunu gösteren önceki çalışmaları desteklemektedir (Kobko ve Dannenberg, 2001; Vessaly vd., 2019).

Hidrojen moleküllerinin BNNC yapıları üzerinde adsorpsiyonundan, sonra NBO yük değerlerindeki değişimler Çizelge 4.31'de gösterilmektedir. Adsorpsiyon sonrasında elde edilen sonuçlara dayanarak, hidrojen moleküllerinin toplam yük değerlerinin pozitif hale geldiği gözlemlenmektedir. Bu, hidrojen moleküllerinden Cu modifiye edilmiş BNNC yapılarına bir yük transferi olduğuna işaret etmektedir. Yapılardaki gözlemlenen önemli yük transfer değerleri, güçlü bir adsorpsiyon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, yapıların yüksek adsorpsiyon kapasitesine yönelik daha fazla kanıt sunmaktadır.

Çizelge 4.32, BNNC yapılarının elektronik ve iş fonksiyonu sensör özelliklerini açıklayan veriler sunmaktadır. Bu çizelgede, optimize edilmiş ve hidrojen adsorpsiyonu gerçekleşmiş Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının E_g değerleri ve bu değerlerdeki değişimler sunulmaktadır. Çizelge 4.32'deki E_g değerleri incelendiğinde, adsorpsiyon işlemlerinden sonra Cu_d BNNC₁₈₀, Cu_{hd} BNNC₁₈₀ ve Cu_{Nhy} BNNC₃₀₀ yapılarının sırasıyla -3,1, -9,2 ve -4,0 kJ/mol'lik azalmalar olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca, diğer yapıların E_g değerlerinde çok az azalmalar görülmektedir. Bu verilere dayanarak, BNNC yapılarının elektriksel iletkenliğinin zayıf olduğu söylenebilir.

BNNC yapılarının sensör kabiliyetlerini değerlendirmek için kullanılan diğer bir parametre, Φ sensör özelliğidir. BNNC yapılarının hidrojenle etkileşiminden sonra Φ değerinde önemli değişimler gerçekleşmiştir. Cu_{By} BNNC₁₈₀, Cu_d BNNC₂₄₀, Cu_d BNNC₁₈₀ ve Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapıları sırasıyla %22,1, %19,0, %17,7 ve %15,3'lük değişimler gösterir, bu da Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının Φ sensör özelliklerine sahip olduğunu gösterir. BNNC yapıları ile literatürde daha önce incelenen yapıların Φ sensör özelliklerinin değerlerini karşılaştırıldığında, Cu ile

modifiye edilmiş BNNC yapısının hidrojen gazına karşı Φ sensör yeteneğinin oldukça iyi olduğu söylenebilir. Φ sensör değişimleri teorik olarak incelendiğinde, ZnO ve Ni yüklenmiş fosforen yapıları için sırasıyla yaklaşık %4,8 ve %4,9 olarak rapor edilmiştir (Ghashghaee vd., 2020; Ghambarian vd., 2020). Ayrıca, Pd nanoparçacıklarında hidrojen adsorpsiyonunu inceleyen deneysel bir çalışmada, %3,1'lik bir Φ sensör değişikliği rapor edilmiştir (Pour ve Aval, 2017).

Çizelge 4.33, adsorpsiyonlardan önce ve sonra yapıların η , μ , χ ve ω değerlerini içermektedir. Kimyasal sertlik değerleri karşılaştırıldığında, N atomlarının yerine Cu atomlarının yüklendiği yapıların, B atomları yerine yüklenen yapılardan daha yumuşak olduğu ve bu nedenle adsorpsiyon için daha uygun olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar, N atomlarının yerine Cu atomları yüklenmiş yapıların, B atomları yerine yüklenmiş yapılarla karşılaştırıldığında daha yüksek etkileşim enerjilerine sahip olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca, Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerindeki adsorpsiyon işlemlerinden sonra, kimyasal potansiyel değerlerinde artış ve elektronegatiflik değerlerinde azalma, elde edilen adsorpsiyon enerjisi verileri ile uyumludur.

Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısı için adsorbe hidrojen ve Cu atomu arasındaki adsorbe mekanizmasını anlamak için PDOS hesaplamaları yapılmıştır. Metal-hidrojen etkileşimini araştırmak için H atomlarının s-orbitali ile Cu atomunun d-orbitali arasındaki etkileşim dikkate alınmıştır. İzole gaz fazında, hidrojen molekülü Şekil 4.62a'da gösterildiği gibi elektronik durumlarında iki pik sergilemiştir. Adsorpsiyon işleminden sonra hidrojen, Şekil 4.62b,c'de gösterildiği gibi, bağlanma durumunda artık ayrılmayan tek bir güçlü geniş pik görülmektedir. Bu gözlem, adsorpsiyonun gerçekleştiğini doğrulamakta ve hidrojenin yüzeye iyi bir şekilde adsorbe edildiğini göstermektedir. Ayrıca, Ekler bölümünde, diğer Cu modifiye edilmiş BNNC yapılar için de DOS grafikleri Şekil B.10'da verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra DOS grafiklerinde belirgin bir değişim olmaması, bu yapıların sensör özelliğine sahip olmadığını desteklemektedir.

Hidrojen moleküllerinin yapılar üzerindeki etkileşimini anlamak için HOMO-LUMO gösterimlerinden de yararlanılmıştır. En düşük adsorpsiyon enerjisine sahip Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.63'de sunulmaktadır.

Çizelge 4.32 : Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _{By} BNNC ₁₈₀	-654.5	-666.9	-19.1	-164.8	635.4	502.2					336,8	415,8		
H ₂ /Cu _{By} BNNC ₁₈₀	-645.8	-665.4	121.4	-162.7	767.3	502.7	131,9	0,6	-262,2	-414,1	262,2	414,1	-22,1	-0,4
Cu _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-674,8	-674,7	66,4	115,9	741,2	411,1					304,2	454,1		
H ₂ /Cu _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-672,3	-672,2	-233,6	-227,4	788,2	444,8	47,1	3,8	-278,2	-449,8	278,2	449,8	-8,5	-0,9
Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀	-664.8	-	-80.3	-	584.5	-					372,5	-		
H ₂ /Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀	-61.3	-	30.6	-	691.9	-	107,4	-	-315,4	-	315,4	-	-15,3	-
Cu _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-704,7	-	-52,1	-	652,5	-					378,4	-		
H ₂ /Cu _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-698,7	-	4,9	-	703,6	-	51,1	-	-346,9	-	346,9	-	-8,3	-
Cu _d BNNC ₁₈₀	-634.7	-674.7	-12	-71.5	622.7	603.2					323,3	373,1		
H ₂ /Cu _d BNNC ₁₈₀	-634.4	-665.6	102.7	-65.6	737.1	600.1	114,4	-3,1	-265,9	-365,6	265,9	365,6	-17,7	-2,0
Cu _{hd} BNNC ₁₈₀	-530,5	-693,0	97,5	23,1	628,0	716,2					216,5	334,9		
H ₂ /Cu _{hd} BNNC ₁₈₀	-531,2	-692,6	97,7	14,3	628,9	706,9	0,9	-9,2	-216,8	-339,2	216,8	339,2	0,1	1,3
Cu _{By} BNNC ₂₄₀	-839,6	-837,5	-35,5	-163,4	804,1	674,1					437,5	500,4		
H ₂ /Cu _{By} BNNC ₂₄₀	-833,1	-824,4	82,5	-150,2	915,6	674,2	11,5	0,1	-375,3	-487,3	375,3	487,3	-14,2	-2,6
Cu _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-846,0	-831,0	26,8	-254,9	872,8	576,1					409,6	403,9		
H ₂ /Cu _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-840,6	-824,8	32,8	-249,2	873,5	575,6	0,6	-0,5	-409,6	-403,9	409,6	403,9	-1,4	-1,1
Cu _{Ny} BNNC ₂₄₀	-652,7	-	29,1	-	681,8	-					311,8	-		
H ₂ /Cu _{Ny} BNNC ₂₄₀	-651,6	-	31,1	-	682,7	-	1,0	-	-311,8	-	311,8	-	-0,5	-
H ₂ /Cu _{Ny} BNNC ₂₄₀	-651,6	-	31,1	-	682,7	-					310,3	-		

Çizelge 4.32 (devam) : Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

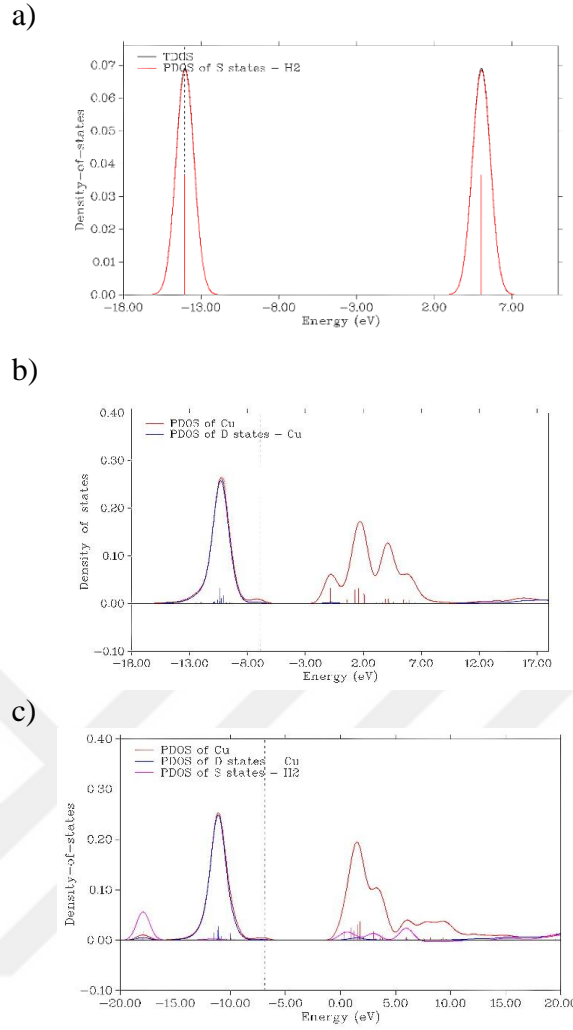
MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	B	α	β	α	β	α	β	α	B	α	β	α	β
Cu _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-734.2	-	17.1	-	751.3	-			-358.6	-	358.6	-		
H ₂ /Cu _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-728.3	-	24.5	-	752.8	-	1,5	-	-351.9	-	351.9	-	-1,8	-
Cu _d BNNC ₂₄₀	-664.3	-835.4	-57.9	-86.9	606.4	748.5			-361.1	-461.2	361.1	461.2		
H ₂ /Cu _d BNNC ₂₄₀	-647.1	-827.2	62.4	-57.9	709.5	769.4	103,1	20,9	-292.4	-442.6	292.4	442.6	-19,0	-4,0
Cu _{hd} BNNC ₂₄₀	-644.1	-841.0	-5.3	-102.8	638.8	738.2			-324.7	-471.9	324.7	471.9		
H ₂ /Cu _{hd} BNNC ₂₄₀	-642.6	-822.1	59.8	-74.7	702.4	747.4	63,6	9,2	-291.4	-448.4	291.4	448.4	-10,2	-5,0
Cu _{By} BNNC ₃₀₀	-703.8	-704,1	-43,2	-149,4	660,7	554,6			-373,5	-426,8	373,5	426,8		
H ₂ /Cu _{By} BNNC ₃₀₀	-700,5	-701,0	20,0	-119,3	720,5	581,7	59,8	27,1	-340,3	-410,1	340,3	410,1	-8,9	-3,9
Cu _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-747,5	-733,3	-85,6	-187,9	661,9	545,4			-416,5	-460,6	416,5	460,6		
H ₂ /Cu _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-742,0	-726,3	-81,6	-181,9	660,4	544,4	-1,5	-1,0	-411,8	-454,1	411,8	454,1	-1,1	-1,4
Cu _{Ny} BNNC ₃₀₀	-669,9	-702,3	-56,8	-132,1	613,1	570,2			-363,4	-417,2	363,4	417,2		
H ₂ /Cu _{Ny} BNNC ₃₀₀	-663,6	-699,1	28,7	-115,9	692,4	583,1	79,3	12,9	-317,4	-407,5	317,4	407,5	-12,6	-2,3
Cu _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-635,9	-694,8	-137,8	-10,1	498,1	684,7			-386,9	-352,4	386,9	352,4		
H ₂ /Cu _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-631,4	-703,6	-135,3	-138,4	496,1	565,2	-2,1	-4,0	-383,3	-421,0	383,3	421,0	-0,9	19,4
Cu _d BNNC ₃₀₀	-692,7	-692,7	-77,6	-94,6	615,1	598,1			-385,2	-393,7	385,2	393,7		
H ₂ /Cu _d BNNC ₃₀₀	-686,1	-686,2	-64,4	-87,0	621,8	599,2	6,7	1,1	-375,2	-386,6	375,2	386,6	-2,6	-1,8
Cu _{hd} BNNC ₃₀₀	-715,6	-715,5	-24,7	-136,3	690,9	579,2			-370,2	-425,9	370,2	425,9		
H ₂ /Cu _{hd} BNNC ₃₀₀	-707,5	-707,4	27,1	-122,4	734,6	585,0	43,6	5,8	-340,2	-414,9	340,2	414,9	-8,1	-2,6

Çizelge 4.33 : Cu ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _{By} BNNC ₁₈₀	317,7	251,1	-336,8	-415,8	336,8	415,8	178,6	344,3
H ₂ /Cu _{By} BNNC ₁₈₀	383,6	251,4	-262,2	-414,1	262,2	414,1	89,6	341,0
Cu _{Bhy} BNNC ₁₈₀	370,6	220,5	-304,2	-454,1	304,2	454,1	124,8	467,6
H ₂ /Cu _{Bhy} BNNC ₁₈₀	394,1	222,4	-278,2	-449,8	278,2	449,8	98,2	454,8
Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀	292,2	-	-372,5	-	372,5	-	237,4	-
H ₂ /Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀	345,9	-	-315,4	-	315,4	-	143,8	-
Cu _{Nhy} BNNC ₁₈₀	292,2	-	-372,5	-	372,5	-	237,4	-
H ₂ /Cu _{Nhy} BNNC ₁₈₀	345,9	-	-315,4	-	315,4	-	143,8	-
Cu _d BNNC ₁₈₀	311,3	301,6	-323,3	-373,1	323,3	373,1	167,9	230,8
H ₂ /Cu _d BNNC ₁₈₀	368,5	300,0	-265,9	-365,6	265,9	365,6	95,9	222,7
Cu _{hd} BNNC ₁₈₀	314,0	358,1	-216,5	-334,9	216,5	334,9	74,6	156,7
H ₂ /Cu _{hd} BNNC ₁₈₀	314,5	353,5	-216,8	-339,2	216,8	339,2	74,7	162,7
Cu _{By} BNNC ₂₄₀	402,1	337,0	-437,5	-500,4	437,5	500,4	238,1	371,5
H ₂ /Cu _{By} BNNC ₂₄₀	457,8	337,1	-375,3	-487,3	375,3	487,3	153,9	352,1
Cu _{Bhy} BNNC ₂₄₀	436,4	288,1	-409,6	-543,0	409,6	543,0	192,2	511,7
H ₂ /Cu _{Bhy} BNNC ₂₄₀	436,7	287,8	-403,9	-537,0	403,9	537,0	186,8	501,0
Cu _{Ny} BNNC ₂₄₀	340,9	-	-311,8	-	311,8	-	142,6	-
H ₂ /Cu _{Ny} BNNC ₂₄₀	341,4	-	-310,3	-	310,3	-	141,0	-

Çizelge 4.33 (devam) : Cu ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _{Nhy} BNNC ₂₄₀	375,6	-	-358,6	-	358,6	-	171,1	-
H ₂ /Cu _{Nhy} BNNC ₂₄₀	376,4	-	-351,9	-	351,9	-	164,5	-
Cu _d BNNC ₂₄₀	303,2	374,2	-361,1	-461,2	361,1	461,2	215,1	284,1
H ₂ /Cu _d BNNC ₂₄₀	354,7	384,7	-292,4	-442,6	292,4	442,6	120,5	254,6
Cu _{hd} BNNC ₂₄₀	319,4	369,1	-324,7	-471,9	324,7	471,9	165,1	301,6
H ₂ /Cu _{hd} BNNC ₂₄₀	351,2	373,7	-291,4	-448,4	291,4	448,4	120,9	269,0
Cu _{By} BNNC ₃₀₀	330,3	277,3	-373,5	-426,8	373,5	426,8	211,2	328,4
H ₂ /Cu _{By} BNNC ₃₀₀	360,3	290,9	-340,3	-410,1	340,3	410,1	160,7	289,2
Cu _{Bhy} BNNC ₃₀₀	330,9	272,7	-416,5	-460,6	416,5	460,6	262,1	389,0
H ₂ /Cu _{Bhy} BNNC ₃₀₀	330,2	272,2	-411,8	-454,1	411,8	454,1	256,7	378,8
Cu _{Ny} BNNC ₃₀₀	306,6	285,1	-363,4	-417,2	363,4	417,2	215,4	305,2
H ₂ /Cu _{Ny} BNNC ₃₀₀	346,2	291,6	-317,4	-407,5	317,4	407,5	145,5	284,7
Cu _{Nhy} BNNC ₃₀₀	249,1	342,3	-386,9	-352,4	386,9	352,4	300,5	181,4
H ₂ /Cu _{Nhy} BNNC ₃₀₀	248,0	282,6	-383,3	-421,0	383,3	421,0	296,2	313,5
Cu _d BNNC ₃₀₀	307,5	299,1	-385,2	-393,7	385,2	393,7	241,2	259,1
H ₂ /Cu _d BNNC ₃₀₀	310,9	299,6	-375,2	-386,6	375,2	386,6	226,5	249,5
Cu _{hd} BNNC ₃₀₀	345,5	289,6	-370,2	-425,9	370,2	425,9	198,3	313,2
H ₂ /Cu _{hd} BNNC ₃₀₀	367,3	292,5	-340,2	-414,9	340,2	414,9	157,6	294,3

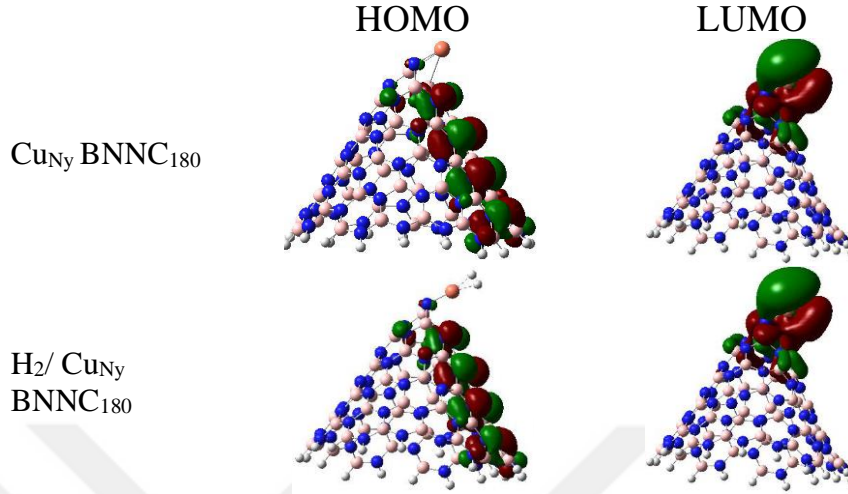


Şekil 4.62 : Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısı üzerinde hidrojen gazı ve Cu atomu arasındaki etkileşimi gösteren PDOS grafikleri; a) gaz fazında H₂ molekülü, b) H₂ adsorpsiyonundan önce, c) H₂ adsorpsiyonundan sonra.

Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısının HOMO-LUMO analizine göre, Cu atomu elektron verici olarak yer almaktadır. LUMO'lar esas olarak Cu atomu üzerinde konumlanırken, HOMO'lar yapının diğer bölgelerinde bulunmaktadır. Ayrıca, hidrojen molekülünden yapıya elektrik yükü transferi gerçekleştiğinden, adsorpsiyondan sonra elektronların transferi daha belirgin hale gelmektedir. Diğer Cu modifiye edilmiş BNNC yapılarının HOMO-LUMO gösterimleri Ekler bölümünde Şekil B.11'de gösterilmektedir. Bu yapıların HOMO ve LUMO dağılımları Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısınıninkine benzerdir.

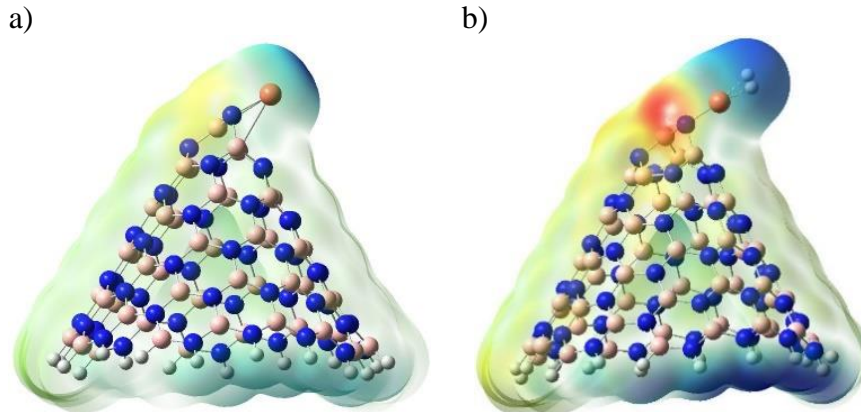
Şekil 4.64'de, optimize edilmiş Ca_{hd} BNNC₃₀₀ yapısının ve hidrojen adsorpsiyonundan sonraki ESP görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.64, optimize edilmiş Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısının çoğunlukla metal katkılı bölgede pozitif alanlara ve Cu atomundan uzakta konumlanmış negatif alanlara sahip olduğunu göstermektedir. Hidrojen etkileşimi üzerine, nanokoni üzerindeki mavi bölgeler elektrostatik potansiyelin daha da arttığını

göstermektedir. Ayrıca hidrojen molekülü üzerinde mavi bölgelerin birikmesi, NBO yük değerleriyle tespit edilen yük transferinin hidrojen molekülünden nanokoniye doğru gerçekleştiğini daha net gözlemlememizi sağlamaktadır.



Şekil 4.63 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapıları.

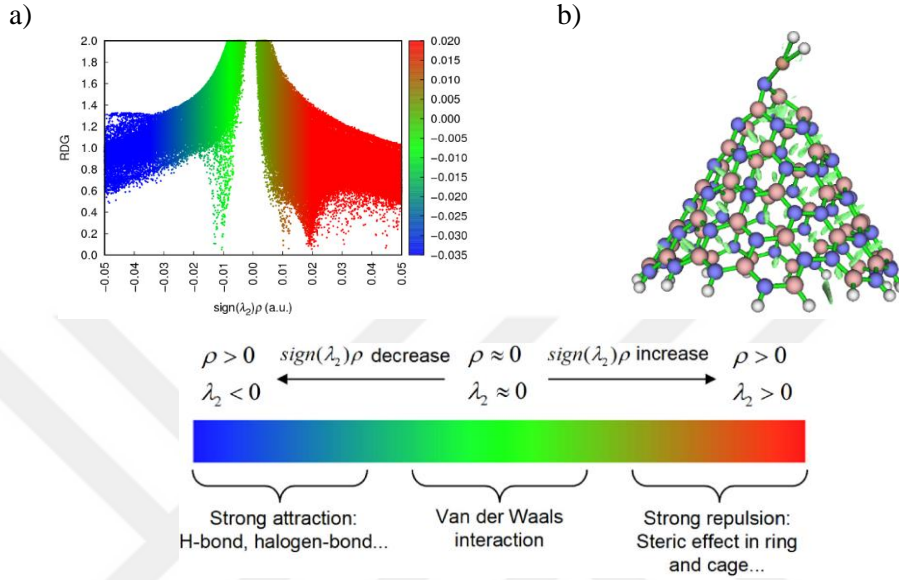
Ekler bölümünde Şekil B.12’de, Cu ile modifiye edilmiş diğer BNNC yapılarının ESP haritalarını gösteren grafikler bulunmaktadır. Hidrojen adsorpsiyonlarından sonra BNNC yapılarında, hidrojen etkileşim enerjisinin büyüklüğü ile tutarlı olarak elektrostatik potansiyelde bir artış gözlenmektedir.



Şekil 4.64 : ESP görüntüleri; a) Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapıları.

Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için RDG dağılımı ve RDG izo yüzeylerinin grafikleri Şekil 4.65’de gösterilmiştir. Mavi, yeşil ve kırmızı renkler sırasıyla güçlü çekici etkileşimleri, zayıf etkileşimleri ve itici etkileşimleri temsil etmektedir. Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısındaki hidrojen etkileşiminin RDG analizi, sıfıra yakın değerleri gösteren yeşil renk ile vdW etkileşimlerinin varlığını ortaya

koymuştur. RDG dağılım grafiği ve izoyüzey haritası, hidrojen molekülü ile Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapıları arasındaki tipik etkileşim modunun vdW tipi etkileşimler yoluyla olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, RDG'nin dağılım grafiği ve izoyüzey haritası, vdW tipi etkileşimlerin hidrojen ve Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapıları arasındaki baskın etkileşim şekli olduğunu açıklığa kavuşturmuştur.



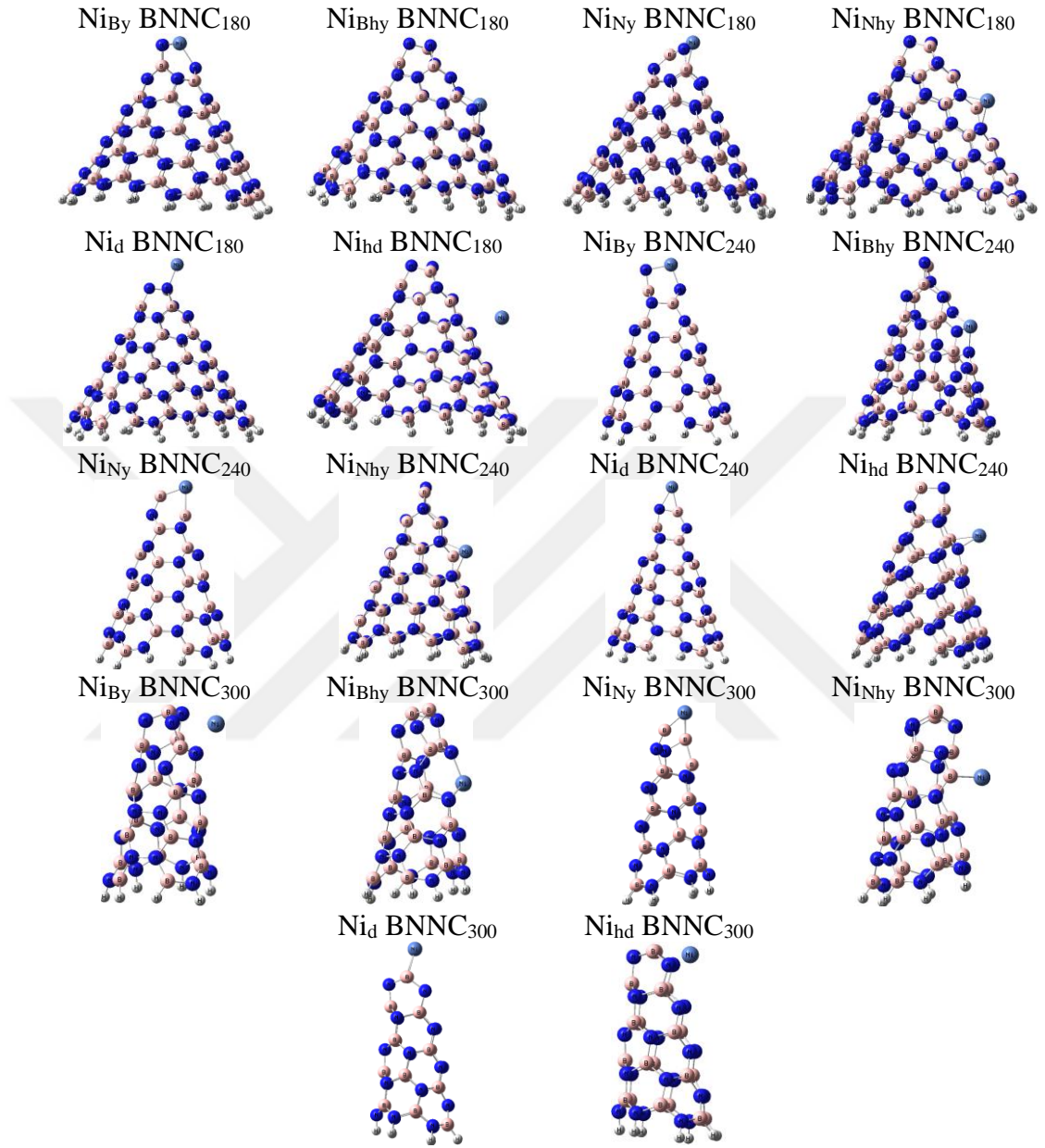
Şekil 4.65 : Hidrojen adsorplanmış Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısı için; a) RDG dağılım grafiği ve b) RDG izoyüzey grafiği.

4.2.5 Nikel atomu ile modifikasyon

Yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak, BNNC₁₈₀, BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarına Ni atomlarını modifiye etme işlemi gerçekleştirildi. Modifikasyon işlemi için BNNC yapılarının tepe ve halka bölgeleri tercih edildi. Çünkü BNNC yapısı B ve N atomlarından oluştuğu için, yükleme işlemi B ve N atomları için ayrı ayrı uygulandı. İlk olarak, yapıların spin değerleri SPE hesapları yaparak belirlendi. Daha sonra, denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları gerçekleştirildi. Optimizasyon işlemi sonucunda elde edilen Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.66'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.34, optimize edilmiş BNNC yapılarında Ni-N ve Ni-B bağ uzunlukları değerlerini içermektedir. Ni ile modifiye edilmiş yapıların Ni-B ve Ni-N bağ uzunlukları sırasıyla 1.74-2.10 Å ve 1.90-2.04 Å aralığında bulunmaktadır. Literatürde, Ni-N bağ uzunluğu 1.86 Å ve Ni-B bağının ortalama uzunluğunun 1.80 Å olduğu kaydedilmiştir (Zhou vd., 2017; Farmanzadeh ve Ardehjeni, 2018). Bu veriler, optimize edilmiş BNNC yapılarının kararlılığını desteklemektedir. Ayrıca, yapıların

önceki hesaplamalarla uyum içinde olduğu ve IR frekanslarının incelenmesi sırasında negatif frekansların tespit edilmediği de bu yapıların doğru ve kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.66 : Ni modifiye edilmiş BNNC yapılar.

Ni modifiye edilmiş BNNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.67’de gösterilmiştir. Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri Çizelge 4.34’de listelenmiştir. Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının adsorpsiyon entalpi değerleri incelendiğinde, Ni_{By} BNNC₁₈₀ ve Ni_{Bhy} BNNC₃₀₀ yapılarının entalpi değerleri 0,9 kJ/mol’den fazla olduğu için bu

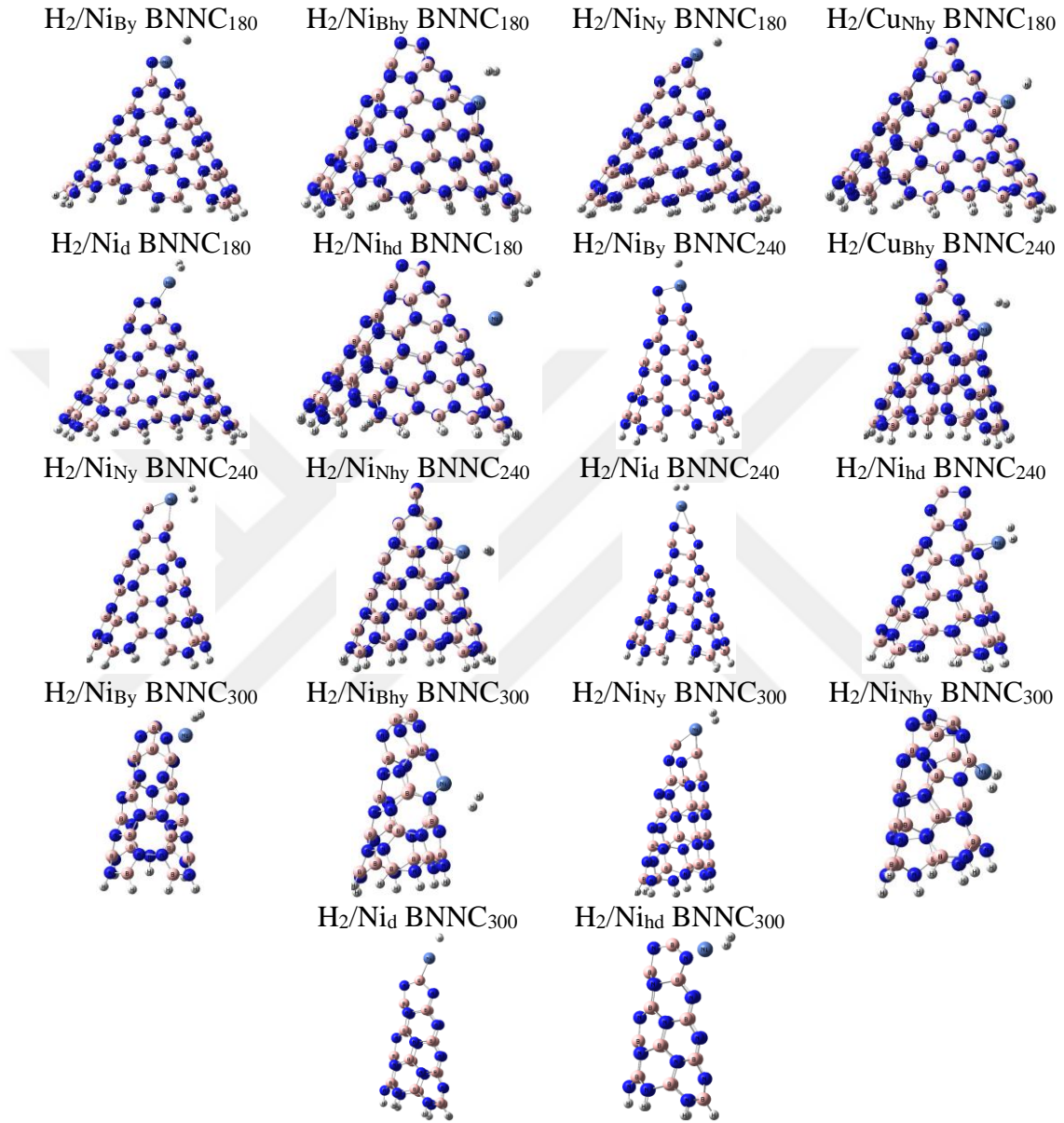
yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılamazlar (Perry, 1997). Diğer Ni modifiye edilmiş BNNC yapılar ise 0,9 kJ/mol'den küçük entalpi değerine sahip olduklarından dolayı hidrojen adsorplama kabiliyetine sahiptirler. Ni atomunun modifikasyonu, saf BNNC yapılarına hidrojen adsorpsiyon yeteneği kazandırmıştır. Ni atomunun azot atomu yerine yüklendiği BNNC₂₄₀ yapıları üzerinde -40,4 ve -40,0 kJ/mol'lık yüksek adsorpsiyon entalpi değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.34 : Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Ni-BNNC		Ni-BNNC		H ₂ /Ni-BNNC				
	Ni-N/Ni-B	H ₂ /Ni-BNNC	Ni-H	Ni	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
Ni _{By} BNNC ₁₈₀	1,90, 1,95/-	1,90, 1,91/-	2,26	0,926	0,707	0,059	88,4	81,9	102,5
Ni _{Bhy} BNNC ₁₈₀	1,85, 1,85/-	1,84, 1,86/-	2,26	1,022	0,946	0,066	-6,8	-9,3	21,7
Ni _{Ny} BNNC ₁₈₀	-1,94, 2,02	-1,96, 2,07	1,74	0,576	0,382	0,077	-36,2	-38,7	-10,9
Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-1,90, 1,91	-1,90, 1,91	1,75	0,055	-0,028	0,083	-39,8	-42,2	-12,0
Ni _d BNNC ₁₈₀	2,10/2,03	1,98/2,14	1,72	0,501	0,541	0,034	-14,5	-16,9	17,7
Ni _{hd} BNNC ₁₈₀	2,30/2,93	2,29/2,92	3,13	-0,010	-0,003	-0,011	2,0	-0,4	23,4
Ni _{By} BNNC ₂₄₀	1,74, 1,79/-	1,82, 1,81/-	1,77	0,717	0,556	0,094	-23,9	-26,4	4,8
Ni _{Bhy} BNNC ₂₄₀	1,88, 1,89/-	1,90, 1,90/-	2,21	1,042	0,953	0,073	-8,4	-10,9	20,7
Ni _{Ny} BNNC ₂₄₀	-1,83, 1,95	-1,82, 1,98	1,66	0,230	0,020	0,056	-37,9	-40,4	-7,3
Ni _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-1,89, 1,98	-1,89, 2,01	1,74	0,084	-0,235	0,095	-37,5	-40,0	-7,5
Ni _d BNNC ₂₄₀	1,94/1,95	1,88/2,01	1,69	0,604	0,558	0,035	-23,0	-25,5	7,3
Ni _{hd} BNNC ₂₄₀	1,87/2,02	1,90/2,08	1,55	0,315	0,120	0,072	-93,2	-95,7	-62,8
Ni _{By} BNNC ₃₀₀	1,98, 2,05/-	2,05, 2,02/-	1,69	0,726	0,592	0,062	-42,9	-45,4	-13,8
Ni _{Bhy} BNNC ₃₀₀	1,91, 1,93/-	1,91, 1,94/-	2,26	1,078	0,919	0,060	51,2	48,7	78,6
Ni _{Ny} BNNC ₃₀₀	-1,82, 1,92	-1,84, 1,94	1,70	0,250	0,059	0,067	-35,1	-37,5	-5,3
Ni _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-2,03	-2,04	1,69	0,199	0,090	0,077	-40,1	-42,5	-10,0
Ni _d BNNC ₃₀₀	-2,09, 2,04	-2,15, 2,03	1,88	0,610	0,564	0,051	-19,1	-21,6	9,4
Ni _{hd} BNNC ₃₀₀	2,02, 2,02/-	2,01, 2,01/-	1,84	0,866	0,670	0,088	-24,7	-27,2	2,4

Umut verici bir hidrojen depolama malzemesi olabilmesi için, malzemenin hidrojeni hızlı bir şekilde adsorbe edebilmesi ve serbest bırakabilmesi ve birim hacim veya ağırlığa karşılık yüksek yoğunluğa sahip olması önemlidir. Bu gereksinimleri karşılamak için, malzemenin üzerine hidrojen adsorpsiyonu için gereken enerji -0.2 ile -0.7 eV arasında olmalıdır. Çizelge 4.34, istenilen aralıkta adsorpsiyon enerjilerine sahip olan BNNC yapılarında hidrojen adsorpsiyonu için çeşitli yapıları sunmaktadır. Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerleri, Ni_{hd} BNNC₂₄₀, Ni_{By} BNNC₃₀₀ ve Ni

atomunun N atomu yerine yüklenmiş yapılarda adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşmesi, Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen adsorbenti olarak kullanılmasında avantaj sağlamaktadır.



Şekil 4.67 : Hidrojen adsorplanmış Ni modifiye edilmiş BNNC yapılar.

Çizelge 4.34, hidrojen moleküllerinin Ni modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerindeki adsorpsiyon sonucu NBO yük değerlerindeki değişimleri göstermektedir. Adsorpsiyon sonrasında yapılan gözlemler, hidrojen moleküllerinin toplam yük değerlerinin arttığını göstermektedir. Bu, hidrojen moleküllerinin Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarına bir yük transferi yaşadığını işaret etmektedir. Yapılardaki bu belirgin yük

transferi değerleri, gcl bir adsorpsiyon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, yapıların yüksek adsorpsiyon kapasitesine dair daha fazla kanıt sunmaktadır. Çizelge 4.35, BNNC yapılarının elektronik ve iş fonksiyonu sensör özelliklerini açıklayan veriler sunmaktadır. Bu izelgede, optimize edilmiş ve hidrojen adsorpsiyonu gerçekleşmiş Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının E_g değerleri ve bu değerlerdeki değişimler sunulmaktadır. Çizelge 4.35'te yer alan E_g değerlerine bakıldığında, Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının E_g değerlerinde adsorpsiyon işlemlerinden sonra azalmalar olduğu görülmektedir. Özellikle, Ni ile modifiye edilmiş BNNC₁₈₀ yapısının E_g değerindeki azalma, -160,8 kJ/mol gibi önemli bir değere ulaşmıştır. Bu verilere dayanarak, Ni modifiye edilmiş BNNC yapılarının elektriksel iletkenliğinin yüksek olduğu söylenebilir.

BNNC yapılarının sensör kabiliyetlerini değerlendirmek için kullanılan diğer bir parametre, Φ sensör özelliğidir. BNNC yapılarının hidrojenle etkileşiminden sonra Φ değerinde önemli değişimler gerçekleşmiştir. Ni_d BNNC₂₄₀, Ni_d BNNC₁₈₀, Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ ve Ni_{By} BNNC₁₈₀ yapıları sırasıyla %18,5, %14,8, %10,9 ve %10,3'lk değişimler gösterir, bu da Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının Φ sensör özelliklerine sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 4.36, adsorpsiyonlardan önce ve sonra yapıların η , μ , χ ve ω değerlerini içermektedir. Kimyasal sertlik değerleri karşılaştırıldığında, N atomlarının yerine Ni atomlarının yüklendiği BNNC₁₈₀ ve BNNC₂₄₀ yapıların, B atomları yerine yüklenen yapılardan daha yumuşak olduğu ve bu nedenle adsorpsiyon için daha uygun olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar, N atomlarının yerine Ni atomları yüklenmiş yapıların, B atomları yerine yüklenmiş yapılarla karşılaştırıldığında daha yüksek etkileşim enerjilerine sahip olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca, Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerindeki adsorpsiyon işlemlerinden sonra, kimyasal potansiyel değerlerinde artma ve elektronegatiflik değerlerinde azalış, elde edilen adsorpsiyon enerjisi verileri ile uyumludur.

Yüksek hidrojen etkileşimi ve sensör özelliği gösteren Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapısının elektronik zellikleri Şekil 4.68 'de verilen DOS grafikleri yardımıyla da incelenmiştir. Adsorpsiyondan sonra, moleküler orbitallerinde sola doğru kayma görülmesi de bu yapının elektronik sensör özelliğini desteklemektedir.

Çizelge 4.35 : Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _{By} BNNC ₁₈₀	-731,2	-729,7	-25,4	-185,8	705,8	543,8					378,3	457,7		
H ₂ /Ni _{By} BNNC ₁₈₀	-730,5	-730,8	-185,4	-90,1	545,1	640,6	-160,8	96,8	-457,9	-410,4	457,9	410,4	21,0	-10,3
Ni _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-667,8	-667,9	-270,3	-74,0	397,5	593,9			-469,0	-370,9	469,0	370,9		
H ₂ /Ni _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-666,3	-666,4	-260,9	-70,8	405,4	595,6	7,9	1,7	-463,6	-368,6	463,6	368,6	1,2	-0,6
Ni _{Ny} BNNC ₁₈₀	-661,7	-669,6	-35,2	-32	626,6	637,6			-348,4	-350,8	348,4	350,8		
H ₂ /Ni _{Ny} BNNC ₁₈₀	-668,9	-671,2	26,3	-25,7	695,2	645,5	68,6	7,9	-321,3	-348,4	321,3	348,4	-7,8	-0,7
Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-574,6	-682,1	-6,4	-2,5	568,3	679,6			-290,5	-342,3	290,5	342,3		
H ₂ /Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-579,9	-681,1	62,3	-45,8	642,3	635,3	74,0	-44,2	-258,8	-363,4	258,8	363,4	-10,9	6,2
Ni _d BNNC ₁₈₀	-640,2	-674,2	-5,1	-75,1	635,1	599,1			-322,7	-374,7	322,7	374,7		
H ₂ /Ni _d BNNC ₁₈₀	-635,9	-668,8	86,1	-64,5	722,0	604,3	-1,3	-12,5	-274,9	-366,5	274,9	366,5	-14,8	-2,1
Ni _{hd} BNNC ₁₈₀	-543,6	-681,5	96,6	1,8	640,2	683,3			-223,5	-339,9	223,5	339,9		
H ₂ /Ni _{hd} BNNC ₁₈₀	-542,5	-683,4	96,5	-12,6	638,9	670,7	0,9	-9,2	-223,0	-347,9	223,0	347,9	-0,2	2,4
Ni _{By} BNNC ₂₄₀	-840,4	-841,6	-48,4	-108,4	792,0	733,1			-444,4	-475,0	444,4	-475,0		
H ₂ /Ni _{By} BNNC ₂₄₀	-836,7	-837,4	-27,4	-105,7	809,2	731,7	17,2	-1,4	-432,1	-471,5	432,1	471,5	-2,8	-0,7
Ni _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-811,3	-814,9	-275,7	-89,3	535,5	725,6			-543,5	-452,1	543,5	452,1		
H ₂ /Ni _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-805,7	-811,1	-267,9	-88,9	537,8	722,1	2,3	-3,4	-536,8	-450,0	536,8	450,0	-1,2	-0,5
Ni _{Ny} BNNC ₂₄₀	-628,5	-763,3	13,1	-4,5	641,6	758,8			-307,7	-383,9	235,3	346,3		
H ₂ /Ni _{Ny} BNNC ₂₄₀	-621,8	-781,7	36,7	-50,1	658,5	731,6	16,9	-27,2	-292,6	-415,9	292,6	415,9	-4,9	8,3

Çizelge 4.35 (devam) : Ni ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	B	α	β	α	β	α	β	α	B	α	β	α	β
Ni _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-609,3	-808,4	-12,8	-29,1	596,5	779,3	30,1	-34,5	-311	-418,8	311	418,8	-2,9	6,9
H ₂ /Ni _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-615,5	-819,9	11,1	-75,1	626,6	744,8			-302,2	-447,5	302,2	447,5		
Ni _d BNNC ₂₄₀	-672,8	-837,2	-53,2	-72,4	619,6	764,8	107,6	-8,8	-363	-454,8	363	454,8	-18,5	-0,6
H ₂ /Ni _d BNNC ₂₄₀	-659,5	-830,3	67,7	-74,3	727,2	756			-295,9	-452,3	295,9	452,3		
Ni _{hd} BNNC ₂₄₀	-687,4	-707,2	-11,2	-217	676,2	490,2	55,5	33,2	-349,3	-462,1	349,3	462,1	-5,3	5,3
H ₂ /Ni _{hd} BNNC ₂₄₀	-696,6	-748,3	35,1	-224,8	731,7	523,5			-330,8	-486,5	330,8	486,5		
Ni _{By} BNNC ₃₀₀	-707,2	-708,0	-46,4	-37,2	660,7	670,8	45,6	32,3	-376,8	-372,6	376,8	372,6	-5,9	-4,2
H ₂ /Ni _{By} BNNC ₃₀₀	-707,9	-708,5	-1,5	-5,4	706,3	703,1			-354,7	-356,9	354,7	356,9		
Ni _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-708,7	-710,6	-165,6	-133,6	543,1	577,0	40,1	-33,2	-437,2	-422,1	437,2	422,1	-4,4	3,0
H ₂ /Ni _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-709,5	-706,7	-126,2	-162,9	583,3	543,7			-417,9	-434,8	417,9	434,8		
Ni _{Ny} BNNC ₃₀₀	-678,4	-701,3	-22,4	-61,9	656,0	639,4	17,5	-17,8	-350,4	-381,6	350,4	381,6	-2,5	3,0
H ₂ /Ni _{Ny} BNNC ₃₀₀	-678,2	-703,9	-4,7	-82,3	673,5	621,6			-341,5	-393,1	341,5	393,1		
Ni _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-717,8	-717,8	-18,8	-18,5	699,0	699,2	0,8	-3,0	-368,3	-368,2	368,3	368,2	0,3	0,8
H ₂ /Ni _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-719,3	-719,3	-19,5	-23,0	699,8	696,2			-369,4	-371,1	369,4	371,1		
Ni _d BNNC ₃₀₀	-689,9	-690,0	-70,7	-95,5	619,2	594,5	2,6	4,7	-380,3	-392,7	380,3	392,7	-1,3	-1,5
H ₂ /Ni _d BNNC ₃₀₀	-686,1	-686,2	-64,4	-87,0	621,8	599,2			-386,6	-386,6	386,6	386,6		
Ni _{hd} BNNC ₃₀₀	-691,6	-691,6	-46,3	-112,4	645,2	579,3	27,5	-9,1	-368,9	-402,0	368,9	402,0	-4,5	0,4
H ₂ /Ni _{hd} BNNC ₃₀₀	-688,7	-688,9	-16,0	-118,6	672,8	570,2			-352,3	-403,7	352,3	403,7		

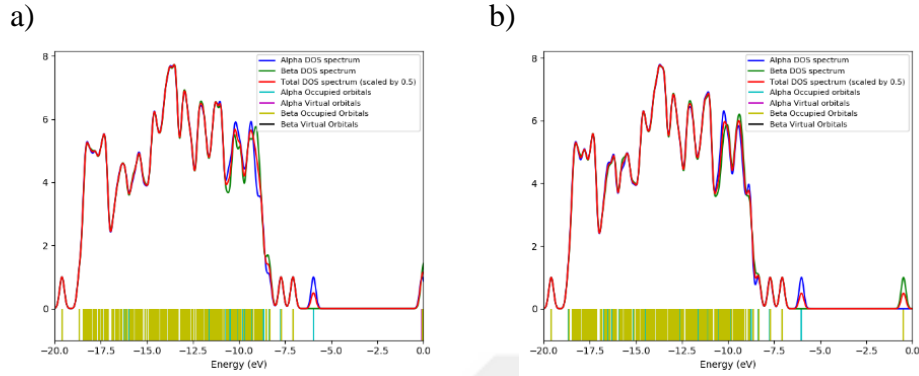
Çizelge 4.36 : Ni ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _{By} BNNC ₁₈₀	352,9	271,9	-378,3	-457,7	378,3	457,7	202,8	385,2
H ₂ /Ni _{By} BNNC ₁₈₀	272,5	320,3	-458,0	-410,4	458,0	410,4	384,8	263,0
Ni _{Bhy} BNNC ₁₈₀	198,8	198,8	-469,0	-469,0	469,0	469,0	553,5	231,7
H ₂ /Ni _{Bhy} BNNC ₁₈₀	202,7	202,7	-463,6	-463,6	463,6	463,6	530,2	228,1
Ni _{Ny} BNNC ₁₈₀	313,3	318,8	-348,4	-350,8	348,4	350,8	193,8	193,0
H ₂ /Ni _{Ny} BNNC ₁₈₀	347,6	322,8	-321,3	-348,5	321,3	348,5	148,5	188,1
Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀	284,1	284,1	-290,5	-290,5	290,5	290,5	148,5	172,4
H ₂ /Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀	321,1	321,1	-258,8	-258,8	258,8	258,8	104,3	207,9
Ni _d BNNC ₁₈₀	317,5	299,6	-322,7	-374,7	322,7	374,7	163,9	234,3
H ₂ /Ni _d BNNC ₁₈₀	361,0	302,2	-274,9	-366,7	274,9	366,7	104,6	222,4
Ni _{hd} BNNC ₁₈₀	320,1	320,1	-223,5	-223,5	223,5	223,5	78,1	169,1
H ₂ /Ni _{hd} BNNC ₁₈₀	319,5	319,5	-223,0	-223,0	223,0	223,0	77,8	180,6
Ni _{By} BNNC ₂₄₀	396,0	366,6	-444,4	-475,0	444,4	475,0	249,4	307,8
H ₂ /Ni _{By} BNNC ₂₄₀	404,6	365,9	-432,1	-471,5	432,1	471,5	230,7	303,9
Ni _{Bhy} BNNC ₂₄₀	267,8	362,8	-543,5	-452,1	543,5	452,1	551,6	281,7
H ₂ /Ni _{Bhy} BNNC ₂₄₀	268,9	361,1	-536,8	-450,0	536,8	450,0	535,7	280,4
Ni _{Ny} BNNC ₂₄₀	320,8	379,4	-307,7	-383,9	307,7	383,9	147,5	194,2
H ₂ /Ni _{Ny} BNNC ₂₄₀	329,2	365,8	-292,6	-415,9	292,6	415,9	130,0	236,4

Çizelge 4.36 (devam) : Ni ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

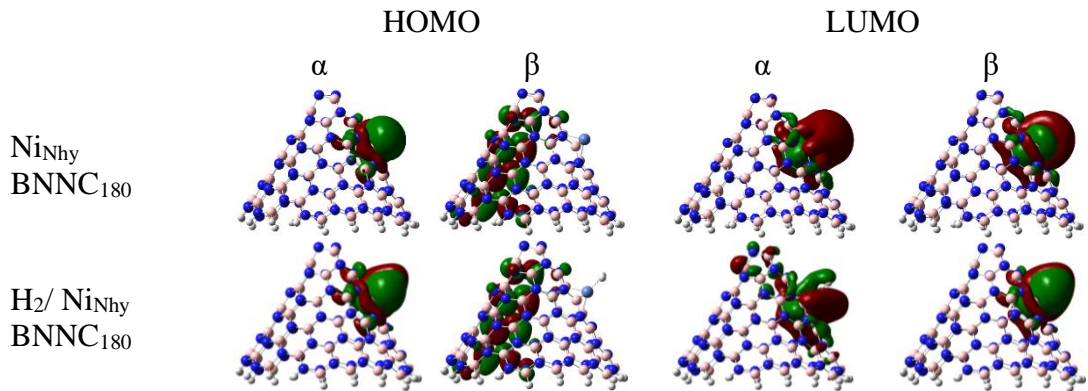
MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _{Nhy} BNNC ₂₄₀	298,2	389,6	-311,0	-418,8	311,0	418,8	162,2	225,1
H ₂ /Ni _{Nhy} BNNC ₂₄₀	313,3	372,4	-302,2	-447,5	302,2	447,5	145,7	268,9
Ni _d BNNC ₂₄₀	309,8	382,4	-363,0	-454,8	363,0	454,8	212,7	270,5
H ₂ /Ni _d BNNC ₂₄₀	363,6	378,0	-295,9	-452,3	295,9	452,3	120,4	270,6
Ni _{hd} BNNC ₂₄₀	338,1	245,1	-349,3	-462,1	349,3	462,1	180,4	435,6
H ₂ /Ni _{hd} BNNC ₂₄₀	365,9	261,7	-330,8	-486,5	330,8	486,5	149,5	452,2
Ni _{By} BNNC ₃₀₀	330,4	335,4	-376,8	-372,6	376,8	372,6	214,9	206,9
H ₂ /Ni _{By} BNNC ₃₀₀	353,2	351,6	-354,7	-356,9	354,7	356,9	178,1	181,2
Ni _{Bhy} BNNC ₃₀₀	271,6	288,5	-437,2	-422,1	437,2	422,1	351,9	308,8
H ₂ /Ni _{Bhy} BNNC ₃₀₀	291,6	271,9	-417,9	-434,8	417,9	434,8	299,4	347,7
Ni _{Ny} BNNC ₃₀₀	328,0	319,7	-350,4	-381,6	350,4	381,6	187,2	227,7
H ₂ /Ni _{Ny} BNNC ₃₀₀	336,8	310,8	-341,5	-393,1	341,5	393,1	173,1	248,6
Ni _{Nhy} BNNC ₃₀₀	315,2	315,0	-398,2	-398,5	398,2	398,5	251,6	252,1
H ₂ /Ni _{Nhy} BNNC ₃₀₀	349,9	348,1	-369,4	-371,1	369,4	371,1	195,0	197,8
Ni _d BNNC ₃₀₀	309,6	297,2	-380,3	-392,7	380,3	392,7	233,5	259,4
H ₂ /Ni _d BNNC ₃₀₀	310,9	299,6	-375,2	-386,6	375,2	386,6	226,5	249,5
Ni _{hd} BNNC ₃₀₀	322,6	289,6	-368,9	-402,0	368,9	402,0	210,9	279,0
H ₂ /Ni _{hd} BNNC ₃₀₀	336,4	285,1	-352,3	-403,7	352,3	403,7	184,5	285,9

Ekler bölümünde, diğer Ni modifiye edilmiş BNNC yapılar için de DOS grafikleri Şekil B.13'de verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, elektronik sensör özelliği gösteren yapıların DOS grafiklerinde orbitallerin sola doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.68 : DOS grafikleri; a) optimize edilmiş Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapıları.

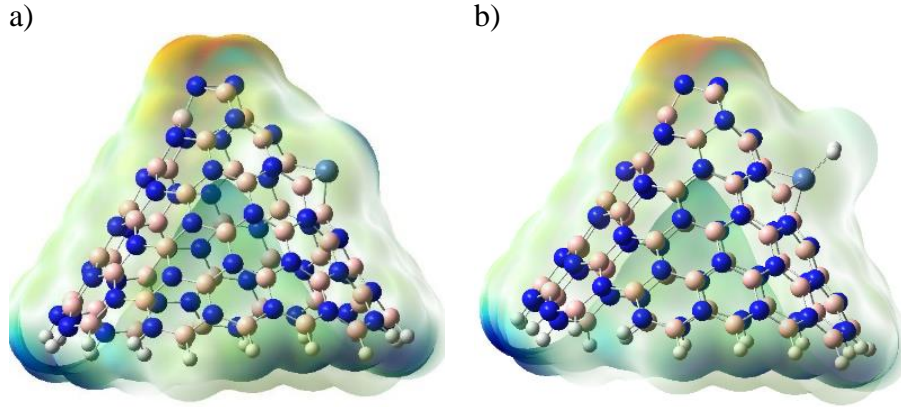
Hidrojen moleküllerinin yapılar üzerindeki etkileşimini anlamak için HOMO-LUMO gösterimlerinden de yararlanılmıştır. Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapısı için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.69'de sunulmaktadır. Hidrojen molekülünden yapıya elektrik yükü transferi gerçekleştiğinden, adsorpsiyondan sonra elektronların transferi daha belirgin hale gelmektedir. Diğer Ni modifiye edilmiş BNNC yapılarının HOMO-LUMO gösterimleri Ekler bölümünde Şekil B.14'de gösterilmektedir. Bu yapıların HOMO ve LUMO dağılımları Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapısınıninkine benzerdir.



Şekil 4.69 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapıları.

Şekil 4.70'de, optimize edilmiş Ni_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapısının ve hidrojen adsorpsiyonundan sonraki ESP görüntüleri verilmiştir. Optimize edilmiş yapıda metal üzerinde pozitif bir bölge gözüküyorken, adsorpsiyondan sonra yük transferinin etkisi

ile bu pozitif bölge nanokoninin iç kısmına doğru yayılmıştır. Ekler bölümünde Şekil B.15'deki diğer Ni modifiye edilmiş BNNC yapıların ESP görüntüleri de $Ni_{N_{hy}}$ BNNC₁₈₀ yapısının görüntülerine benzerdir.



Şekil 4.70 : ESP görüntüleri; a) $Ni_{N_{hy}}$ BNNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış $Ni_{N_{hy}}$ BNNC₁₈₀ yapıları.

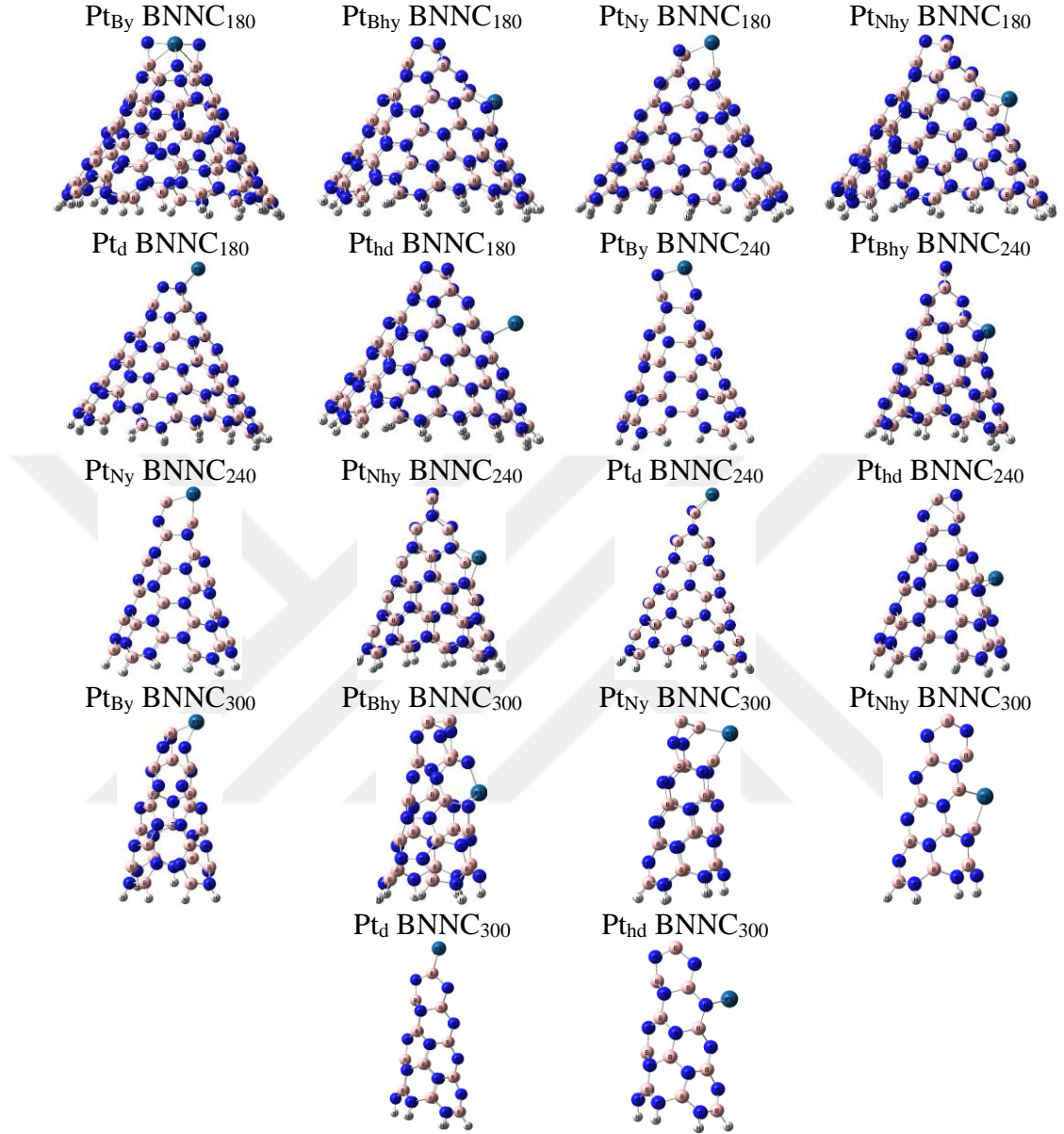
4.2.6 Platin atomu ile modifikasyon

Yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak, BNNC₁₈₀, BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarına Pt atomlarını modifiye etme işlemi gerçekleştirildi. Modifikasyon işlemi için BNNC yapılarının tepe ve halka bölgeleri tercih edildi. Çünkü BNNC yapısı B ve N atomlarından oluştuğu için, yükleme işlemi B ve N atomları için ayrı ayrı uygulandı. İlk olarak, yapıların spin değerleri SPE hesapları yaparak belirlendi. Daha sonra, denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları gerçekleştirildi. Optimizasyon işlemi sonucunda elde edilen Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapıların denge geometrileri Şekil 4.71'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.37, optimize edilmiş BNNC yapılarının Pt-N ve Pt-B bağ uzunlukları değerlerini içermektedir. Pt ile modifiye edilmiş yapıların Pt-B ve Pt-N bağ uzunlukları sırasıyla 1,86-2,08 Å ve 1,92-2,13 Å aralığında bulunmaktadır. Literatürde, Pt-N bağ uzunluğu 1,96-2,07 Å ve Pt-B bağının uzunluğu 2,03 ve 2,06 Å olduğu kaydedilmiştir (Li vd., 2009). Bu veriler, optimize edilmiş BNNC yapılarının kararlılığını desteklemektedir. Ayrıca, yapıların önceki hesaplamalarla uyum içinde olduğu ve IR frekanslarının incelenmesi sırasında negatif frekansların tespit edilmediği de bu yapıların doğru ve kararlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.37, Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerlerini içermektedir. Pt modifiye edilmiş

BNNC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.72’de gösterilmiştir.



Şekil 4.71 : Pt modifiye edilmiş BNNC yapılar.

Pt atomunun dekore edildiği BNNC₁₈₀ ve BNNC₂₄₀ yapıları üzerinde hidrojen molekülleri ayrılarak adsorbe olmuşlardır. Bu yapılar üzerindeki ayrışma, hidrojenin desorpsiyonu için yüksek enerji gerektiğinden, bu yapıların adsorbent olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Diğer BNNC yapılarının ise entalpi değerleri 0,9 kJ/mol'den küçük olduğu için, bu yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilirler (Perry, 1997). Bu yapılar arasından en yüksek hidrojen etkileşimine sahip olan yapı Pthd BNNC₃₀₀'dür. Ayrıca, Pt atomunun BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarına B atomu üzerinde yüklendiğinde de hidrojen molekülünün yüksek etkileşime sahip olduğu

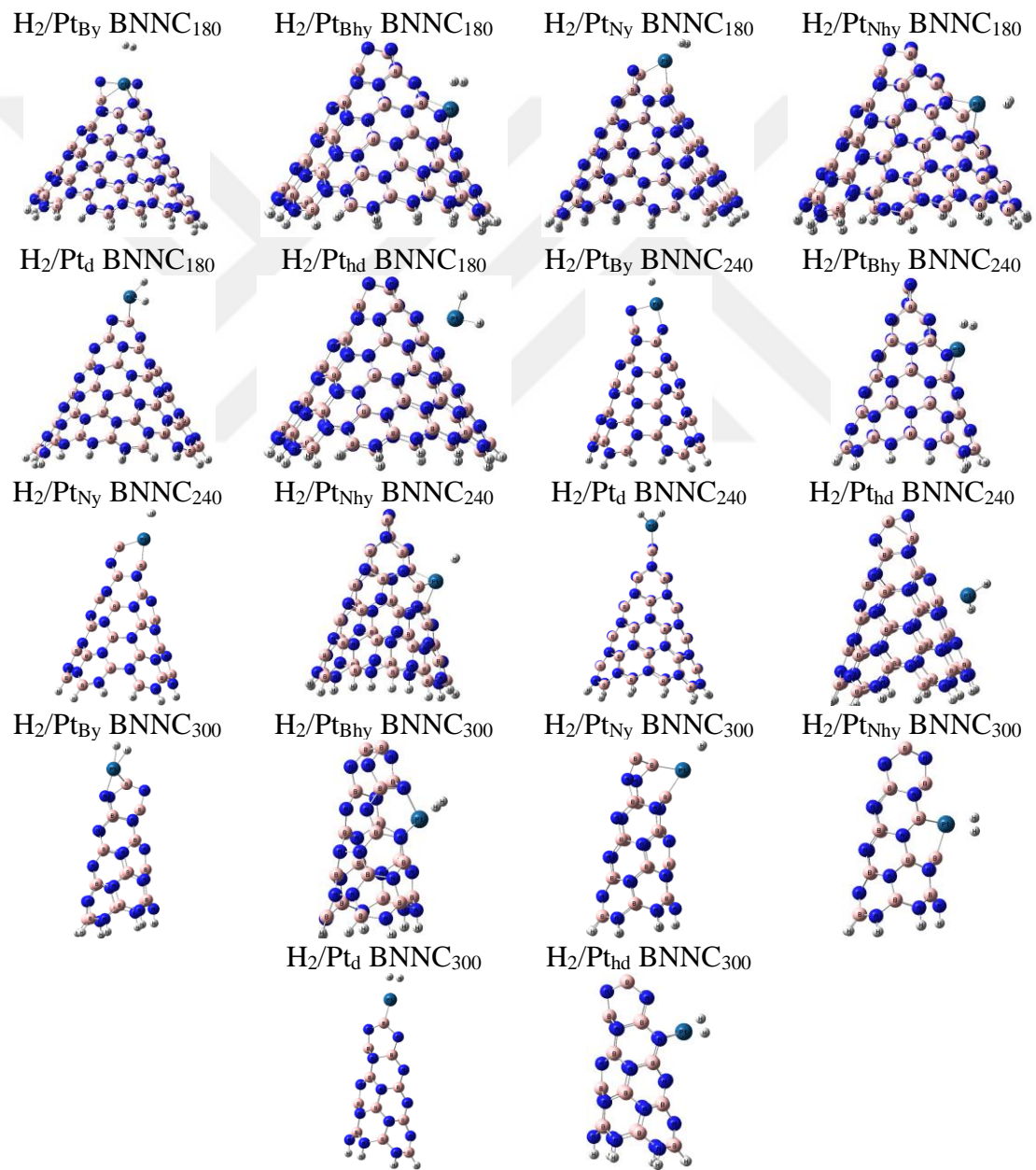
görülmektedir. Pt atomunun modifikasyonu, saf BNNC yapılarına hidrojen adsorpsiyon yeteneği kazandırmıştır. Birçok yapıda adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerleri sıfırdan küçük olduğu için, bu yapılar üzerinde adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşmesi, Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen adsorbenti olarak kullanılmasında avantaj sağlamaktadır.

Çizelge 4.37 : Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e			Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol			
	Pt-BNNC	H ₂ /Pt-BNNC	Pt-BNNC	H ₂ /Pt-BNNC	Pt	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG
Pt _{By} BNNC ₁₈₀	1,86, 2,08/-	1,87, 2,08/-	3,13	0,750	0,737	0,011	-3,5	-5,9	7,7
Pt _{Bhy} BNNC ₁₈₀	1,92, 2,01/-	1,92, 2,04/-	1,86	0,962	0,752	0,185	-36,6	-39,1	-2,3
Pt _{Ny} BNNC ₁₈₀	-1,99, 2,02	-2,00, 2,04	1,92	0,168	0,051	0,087	-17,9	-20,4	-10,8
Pt _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-1,99, 2,13	-1,99, 2,12	1,96	-0,119	-0,257	0,076	-23,7	-26,2	7,1
Pt _d BNNC ₁₈₀	2,00/2,05	2,22/2,11	1,51	0,239	0,159	0,101	-143,2	-145,7	-111,5
Pt _{hd} BNNC ₁₈₀	2,05/2,26	3,46/2,30	1,53	0,099	-0,083	0,046	-188,3	-190,8	156,4
Pt _{By} BNNC ₂₄₀	1,89, 1,95/-	1,95, 1,96/-	1,76	0,652	0,479	0,158	-53,7	-56,2	-22,3
Pt _{Bhy} BNNC ₂₄₀	1,92, 2,06/-	1,92, 2,14/-	1,86	0,959	0,747	0,186	-36,2	-38,7	-1,5
Pt _{Ny} BNNC ₂₄₀	-1,92, 1,98	-1,94, 2,00	2,07	-0,069	-0,183	0,079	-13,4	-15,9	14,2
Pt _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-1,99, 2,11	-2,01, 2,12	2,03	0,028	-0,213	0,077	-21,6	-24,1	8,6
Pt _d BNNC ₂₄₀	1,98/2,02	2,02/2,08	1,54	0,235	0,133	0,120	-128,1	-130,6	-96,2
Pt _{hd} BNNC ₂₄₀	2,04/2,25	2,91/2,32	1,54	0,122	-0,092	0,060	-150,6	-153,1	-122,6
Pt _{By} BNNC ₃₀₀	1,98, 1,98/-	2,04, 2,06/-	1,65	0,338	0,120	0,172	-53,7	-56,2	-22,3
Pt _{Bhy} BNNC ₃₀₀	2,04, 2,08/-	2,06, 2,12/-	1,84	0,936	0,189	0,186	-37,6	-40,1	-2,3
Pt _{Ny} BNNC ₃₀₀	-1,95, 1,99	-1,96, 2,02	1,98	0,019	-0,02	0,079	-19,2	-21,6	8,2
Pt _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-2,03, 2,08	-2,05, 2,09	2,09	0,133	-0,057	0,094	-14,5	-16,9	18,8
Pt _d BNNC ₃₀₀	-1,99, 1,99	-2,00, 2,04	1,96	0,031	0,002	0,078	-18,9	-21,4	10,2
Pt _{hd} BNNC ₃₀₀	1,97, 1,97/-	1,99, 2,00/-	1,74	0,739	0,600	0,165	-71,2	-73,7	-37,2

Çizelge 4.37, Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerlerini içermektedir. Pt atomunun dekore edildiği BNNC₁₈₀ ve BNNC₂₄₀ yapıları üzerinde hidrojen molekülleri ayrılarak adsorbe olmuşlardır. Bu yapılar üzerindeki ayrışma, hidrojenin desorpsiyonu için yüksek enerji gerektiğinden, bu yapıların adsorbent olarak kullanımını zorlaştırmaktadır. Diğer BNNC yapılarının ise entalpi değerleri 0,9 kJ/mol'den küçük olduğu için, bu yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilirler (Perry, 1997). Bu

yapılar arasında en yüksek hidrojen etkileşimine sahip olan yapı Pt_{hd} BNNC₃₀₀'dür. Ayrıca, Pt atomunun BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarına B atomu üzerinde yüklendiğinde de hidrojen molekülünün yüksek etkileşime sahip olduğu görülmektedir. Pt atomunun modifikasyonu, saf BNNC yapılarına hidrojen adsorpsiyon yeteneği kazandırmıştır. Birçok yapıda adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerleri sıfırdan küçük olduğu için, bu yapılar üzerinde adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir. Adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleşmesi, Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen adsorbenti olarak kullanılmasında avantaj sağlamaktadır.



Şekil 4.72 : Hidrojen adsorplanmış Pt modifiye edilmiş BNNC yapılar.

Çizelge 4.37, hidrojen moleküllerinin Pt modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerindeki adsorpsiyon sonucu NBO yük değerlerindeki değişimleri göstermektedir. Adsorpsiyon sonrasında yapılan gözlemler, hidrojen moleküllerinin toplam yük değerlerinin arttığını göstermektedir. Bu, hidrojen moleküllerinin Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarına bir yük transferi yaşadığını işaret etmektedir. Yapılardaki bu belirgin yük transferi değerleri, güçlü bir adsorpsiyon etkileşimi olduğunu göstermektedir. Bu bulgular, yapıların yüksek adsorpsiyon kapasitesine dair daha fazla kanıt sunmaktadır.

Çizelge 4.38, BNNC yapılarının elektronik ve iş fonksiyonu sensör özelliklerini açıklayan veriler sunmaktadır. Bu çizelgede, optimize edilmiş ve hidrojen adsorpsiyonu gerçekleşmiş Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının E_g değerleri ve bu değerlerdeki değişimler sunulmaktadır. Çizelge 4.38'te yer alan E_g değerlerine bakıldığında, Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının bazıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştikten sonra, E_g değerlerinde azalmalar olduğu görülmektedir. Özellikle, halkadan yüklenmiş yapılardaki azalmalar dikkat çekicidir. En fazla meydana gelen azalma Pt_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapısında gerçekleşmiştir. Bu verilere dayanarak, Pt modifiye edilmiş BNNC yapılarının elektriksel iletkenlik özelliklerine sahip olduğu söylenebilir.

BNNC yapılarının sensör kabiliyetlerini değerlendirmek için kullanılan diğer bir parametre, Φ sensör özelliğidir. BNNC yapılarının hidrojenle etkileşiminden sonra C değerinde azalmalar gerçekleşmiştir. Pt dekore edilmiş BNNC₁₈₀ ve BNNC₂₄₀ yapılarının Φ değerlerinde en fazla azalmalar gerçekleşmiştir. Adsorpsiyondan sonra, Pt_{hd} BNNC₁₈₀ yapısının Φ değeri %-16,4 azalmıştır. Bu sonuçlar esas alınarak, Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının Φ sensör özelliklerine sahip olduğunu gösterir.

Çizelge 4.39, adsorpsiyonlardan önce ve sonra yapıların η , μ , χ ve ω değerlerini içermektedir. Kimyasal sertlik değerleri karşılaştırıldığında, B atomlarının yerine Pt atomlarının yüklendiği BNNC₁₈₀ ve BNNC₂₄₀ yapıların, N atomları yerine yüklenen yapılardan daha yumuşak olduğu ve bu nedenle adsorpsiyon için daha uygun olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar, B atomlarının yerine Pt atomları yüklenmiş yapıların, N atomları yerine yüklenmiş yapılarla karşılaştırıldığında daha yüksek etkileşim enerjilerine sahip olduğunu açıklamaktadır. Ayrıca, Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapıları üzerindeki adsorpsiyon işlemlerinden sonra, kimyasal potansiyel değerlerinde artma ve elektronegatiflik değerlerinde azalış, elde edilen adsorpsiyon enerjisi verileri ile uyumludur.

Çizelge 4.38 : Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _{By} BNNC ₁₈₀	-735,4	-734,4	-91,3	-184,5	644,1	549,9	0,3	1,1	-413,3	-459,4	413,3	459,4	-0,1	-2,6
H ₂ /Pt _{By} BNNC ₁₈₀	-735,0	-734,1	-90,6	-183,1	644,4	551,0			-412,8	-458,6	412,8	458,6		
Pt _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-676,1	-676,4	-148,4	-136,1	527,7	540,3	16,3	-23,8	-412,2	-406,2	412,2	406,2	-0,2	2,2
H ₂ /Pt _{Bhy} BNNC ₁₈₀	-673,5	-673,6	-129,5	-157,0	544,0	516,5			-401,5	-415,3	401,5	415,3		
Pt _{Ny} BNNC ₁₈₀	-675,3	-675,6	-10,1	-110,9	665,2	564,7	23,8	-5,7	-342,7	-393,3	342,7	393,3	-4,1	0,1
H ₂ /Pt _{Ny} BNNC ₁₈₀	-673,2	-673,1	15,9	-114,1	689,1	559,0			-328,6	-393,6	328,6	393,6		
Pt _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-505,9	-686,7	17,7	-8,0	523,6	678,7	45,6	-36,6	-244,1	-347,4	244,1	347,4	0,6	3,2
H ₂ /Pt _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-530,2	-679,8	39,0	-37,7	569,2	642,0			-245,6	-358,7	245,6	358,7		
Pt _d BNNC ₁₈₀	-677,5	-	-82,0	-	595,5	-	74,7	-	-379,7	-	379,7	-	-8,5	-
H ₂ /Pt _d BNNC ₁₈₀	-682,4	-	-12,2	-	670,2	-			-347,3	-	347,3	-		
Pt _{hd} BNNC ₁₈₀	-686,2	-	-54,3	-	631,9	-	142,9	-	-370,3	-	370,3	-	-16,4	-
H ₂ /Pt _{hd} BNNC ₁₈₀	-696,9	-	77,9	-	774,8	-			-309,5	-	309,5	-		
Pt _{By} BNNC ₂₄₀	-836,5	-823,2	-106,4	-97,1	730,0	726,2	-0,8	11,7	-471,5	-460,1	471,5	460,1	0,8	1,9
H ₂ /Pt _{By} BNNC ₂₄₀	-839,7	-837,6	-110,5	-99,8	729,3	737,8			-475,1	-468,7	475,1	468,7		
Pt _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-758,1	-827,4	-161,2	-165,7	596,9	661,6	23,3	-22,3	-459,7	-496,6	459,7	496,6	0,3	1,5
H ₂ /Pt _{Bhy} BNNC ₂₄₀	-771,2	-823,5	-151	-184,1	620,2	639,3			-461,1	-503,8	461,1	503,8		
Pt _{Ny} BNNC ₂₄₀	-624,4	-812,1	13,2	-69,9	637,6	742,2	-7,1	3,3	-305,6	-441,0	305,6	441,0	-1,9	-0,1
H ₂ /Pt _{Ny} BNNC ₂₄₀	-615,0	-813,2	15,4	-67,7	630,5	745,5			-299,8	-440,4	299,8	440,4		

Çizelge 4.38 (devam) : Pt ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	B	α	β	α	β	α	β	α	B	α	β	α	β
Pt _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-553,7	-846,1	-17,5	-36	536,2	810,1			-285,6	-441,1	285,6	441,1		
H ₂ /Pt _{Nhy} BNNC ₂₄₀	-565,6	-845,6	9,5	-64,6	575,1	781,0	7,3	-3,6	-278,1	-455,1	278,1	455,1	-2,6	3,2
Pt _d BNNC ₂₄₀	-788,2	-	-81,2	-	707,0	-			-434,7	-	434,7	-		
H ₂ /Pt _d BNNC ₂₄₀	-851,1	-	-22,6	-	828,6	-	5,3	-	-436,8	-	436,8	-	0,5	-
Pt _{hd} BNNC ₂₄₀	-749,0	-	-72,6	-	676,4	-			-410,8	-	410,8	-		
H ₂ /Pt _{hd} BNNC ₂₄₀	-777,1	-	-4,4	-	772,6	-	96,3	-	-390,8	-	390,8	-	-4,9	-
Pt _{By} BNNC ₃₀₀	-706,8	-706,8	-104,4	-201,9	602,4	504,9			-405,6	-454,4	405,6	454,4		
H ₂ /Pt _{By} BNNC ₃₀₀	-709,6	-709,6	-39,6	-187,1	670,0	522,6	67,6	17,7	-374,6	-448,4	374,6	448,4	-7,7	-1,3
Pt _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-704,4	-702,8	-185,3	-170,1	519,2	532,7			-444,9	-434,6	444,9	434,6		
H ₂ /Pt _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-709,5	-706,7	-126,2	-162,9	583,3	543,7	64,1	11,0	-417,9	-434,8	417,9	434,8	-6,1	-0,4
Pt _{Ny} BNNC ₃₀₀	-708,5	-708,7	-46,8	-57,2	661,8	651,5	1,4		-377,7	-383,0	377,7	383,0	-1,6	
H ₂ /Pt _{Ny} BNNC ₃₀₀	-703,3	-703,5	-40,1	-57,6	663,1	645,9		-5,5	-371,7	-380,5	371,7	380,5		-0,6
Pt _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-608,2	-716,9	-99,9	-100,4	508,2	616,6			-354,0	-408,7	354,0	408,7		
H ₂ /Pt _{Nhy} BNNC ₃₀₀	-612,6	-712,0	-92,9	-116,7	519,7	595,4	11,4	-21,2	-352,7	-414,3	352,7	414,3	-0,4	1,4
Pt _d BNNC ₃₀₀	-701,6	-	-99,4	-	602,2	-			-400,5	-	400,5	-		
H ₂ /Pt _d BNNC ₃₀₀	-697,3	-	-95,4	-	601,9	-	-0,3	-	-396,3	-	396,3	-	-1,0	-
Pt _{hd} BNNC ₃₀₀	-691,9	-	-118,0	-	573,9	-			-405,0	-	405,0	-		
H ₂ /Pt _{hd} BNNC ₃₀₀	-689,5	-	-136,7	-	552,7	-	-21,1	-	-413,1	-	413,1	-	2,0	-

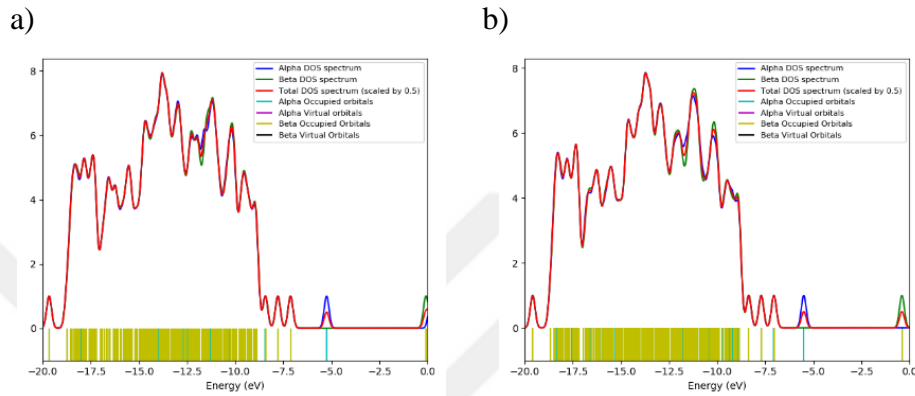
Çizelge 4.39 : Pt ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _{By} BNNC ₁₈₀	322,0	274,9	-413,3	-459,4	413,3	459,4	265,2	383,9
H ₂ /Pt _{By} BNNC ₁₈₀	322,2	275,5	-412,8	-458,6	412,8	458,6	264,4	381,7
Pt _{Bhy} BNNC ₁₈₀	263,8	270,2	-412,2	-406,2	412,2	406,2	322,0	305,4
H ₂ /Pt _{Bhy} BNNC ₁₈₀	272,0	258,3	-401,5	-415,3	401,5	415,3	296,4	333,9
Pt _{Ny} BNNC ₁₈₀	332,6	282,4	-342,7	-393,3	342,7	393,3	176,6	273,9
H ₂ /Pt _{Ny} BNNC ₁₈₀	344,5	279,5	-328,6	-393,6	328,6	393,6	156,7	277,1
Pt _{Nhy} BNNC ₁₈₀	261,8	339,3	-244,1	-347,4	244,1	347,4	113,8	177,8
H ₂ /Pt _{Nhy} BNNC ₁₈₀	284,6	321,0	-245,6	-358,7	245,6	358,7	106,0	200,5
Pt _d BNNC ₁₈₀	297,7	-	-379,7	-	379,7	-	242,1	-
H ₂ /Pt _d BNNC ₁₈₀	335,1	-	-347,3	-	347,3	-	180,0	-
Pt _{hd} BNNC ₁₈₀	315,9	-	-370,3	-	370,3	-	217,0	-
H ₂ /Pt _{hd} BNNC ₁₈₀	387,4	-	-309,5	-	309,5	-	123,6	-
Pt _{By} BNNC ₂₄₀	365,0	363,1	-471,5	-460,1	471,5	460,1	304,5	291,6
H ₂ /Pt _{By} BNNC ₂₄₀	364,6	368,9	-475,1	-468,7	475,1	468,7	309,5	297,8
Pt _{Bhy} BNNC ₂₄₀	298,5	330,8	-459,7	-496,6	459,7	496,6	354,0	372,7
H ₂ /Pt _{Bhy} BNNC ₂₄₀	310,1	319,7	-461,1	-503,8	461,1	503,8	342,9	397,0
Pt _{Ny} BNNC ₂₄₀	318,8	371,1	-305,6	-441,0	305,6	441,0	146,4	262,1
H ₂ /Pt _{Ny} BNNC ₂₄₀	315,2	372,8	-299,8	-440,4	299,8	440,4	142,6	260,2

Çizelge 4.39 (devam) : Pt ile modifiye edilmiş BNNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _{Nhy} BNNC ₂₄₀	268,1	405,1	-285,6	-441,1	285,6	441,1	152,1	240,1
H ₂ /Pt _{Nhy} BNNC ₂₄₀	287,6	390,5	-278,1	-455,1	278,1	455,1	134,4	265,2
Pt _d BNNC ₂₄₀	353,5	-	-434,7	-	434,7	-	267,3	-
H ₂ /Pt _d BNNC ₂₄₀	414,3	-	-436,8	-	436,8	-	230,3	-
Pt _{hd} BNNC ₂₄₀	338,2	-	-410,8	-	410,8	-	249,5	-
H ₂ /Pt _{hd} BNNC ₂₄₀	386,3	-	-390,8	-	390,8	-	197,6	-
Pt _{By} BNNC ₃₀₀	301,2	252,4	-405,6	-454,4	405,6	454,4	273,1	408,9
H ₂ /Pt _{By} BNNC ₃₀₀	335,0	261,3	-374,6	-448,4	374,6	448,4	209,4	384,7
Pt _{Bhy} BNNC ₃₀₀	259,6	266,4	-444,9	-436,5	444,9	436,5	381,2	357,6
H ₂ /Pt _{Bhy} BNNC ₃₀₀	291,6	271,9	-417,9	-434,8	417,9	434,8	299,4	347,7
Pt _{Ny} BNNC ₃₀₀	330,9	325,7	-377,7	-383,0	377,7	383,0	215,5	225,1
H ₂ /Pt _{Ny} BNNC ₃₀₀	331,6	322,9	-371,7	-380,5	371,7	380,5	208,3	224,2
Pt _{Nhy} BNNC ₃₀₀	254,1	308,3	-354,0	-408,7	354,0	408,7	246,6	270,9
H ₂ /Pt _{Nhy} BNNC ₃₀₀	259,8	297,7	-352,7	-414,3	352,7	414,3	239,4	288,3
Pt _d BNNC ₃₀₀	301,1	-	-400,5	-	400,5	-	266,3	-
H ₂ /Pt _d BNNC ₃₀₀	300,9	-	-396,3	-	396,3	-	261,0	-
Pt _{hd} BNNC ₃₀₀	286,9	-	-405,0	-	405,0	-	285,8	-
H ₂ /Pt _{hd} BNNC ₃₀₀	276,4	-	-413,1	-	413,1	-	308,7	-

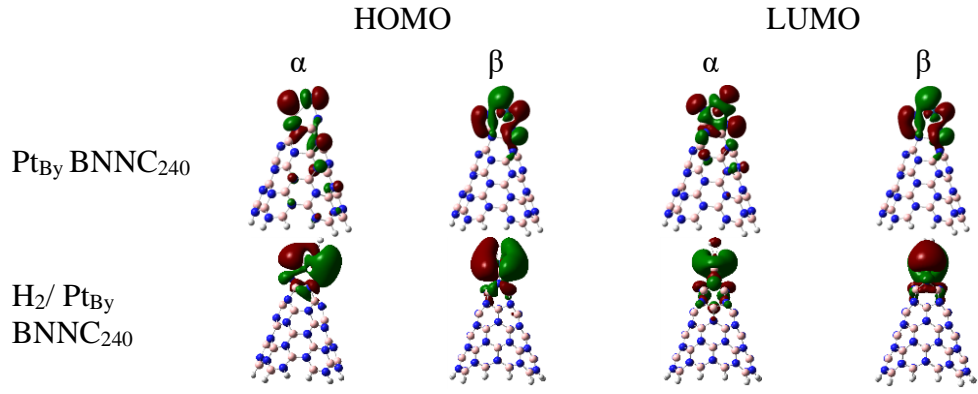
Pt_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapısında görülen elektronik sensör özelliği, aynı zamanda Şekil 4.73'deki DOS grafikleri ile de yorumlanmıştır. Adsorpsiyondan sonra, moleküler orbitallerinde sola doğru kayma görülmesi, bu yapının elektronik sensör özelliğini desteklemektedir. Ekler bölümünde, diğer Pt modifiye edilmiş BNNC yapılar için de DOS grafikleri Şekil B.16'da verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, elektronik sensör özelliği gösteren yapıların DOS grafiklerinde orbitallerin sola doğru kaydığı görülmektedir.



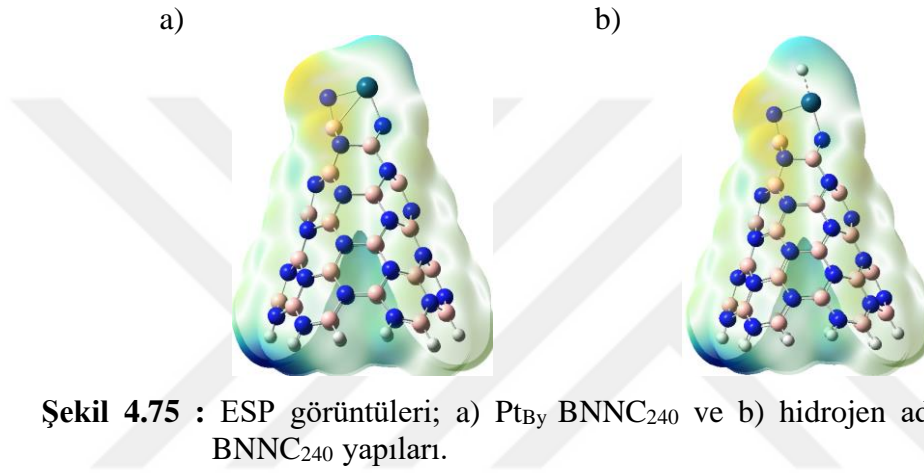
Şekil 4.73 : DOS grafikleri; a) optimize edilmiş Pt_{Nhy} BNNC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{Nhy} BNNC₁₈₀ yapıları.

Hidrojen moleküllerinin yapılar üzerindeki etkileşimini anlamak için HOMO-LUMO gösterimlerinden de yararlanılmıştır. En yüksek hidrojen etkileşimi gösteren yapılardan biri olan Pt_{By} BNNC₂₄₀ yapısı için HOMO-LUMO gösterimleri Şekil 4.74'de sunulmaktadır. Hidrojen molekülünden yapıya elektrik yükü transferi gerçekleştiğinden, adsorpsiyondan sonra elektronların transferi daha belirgin hale gelmektedir. Diğer Pt modifiye edilmiş BNNC yapılarının HOMO-LUMO gösterimleri Ekler bölümünde Şekil B.17'de gösterilmektedir. Bu yapıların HOMO ve LUMO dağılımları Pt_{By} BNNC₂₄₀ yapısınıninkine benzerdir. Hidrojen molekülünden nanokoniye yük transferi görülmektedir.

Şekil 4.75'de, optimize edilmiş Pt_{By} BNNC₂₄₀ yapısının ve hidrojen adsorpsiyonundan sonraki ESP görüntüleri verilmiştir. Optimize edilmiş yapıda metal üzerinde pozitif bir bölge gözüküyorken, adsorpsiyondan sonra yük transferinin etkisi ile bu pozitif bölge nanokoninin iç kısmına doğru yayılmıştır. Ekler bölümünde Şekil B.18'deki diğer Pt modifiye edilmiş BNNC yapıların ESP görüntüleri de Pt_{By} BNNC₂₄₀ yapısının görüntülerine benzerdir. Yüksek etkileşim gösteren yapılarda elektrostatik potansiyel artışı belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.74 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Pt_{By} BNNC₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{By} BNNC₂₄₀ yapıları.

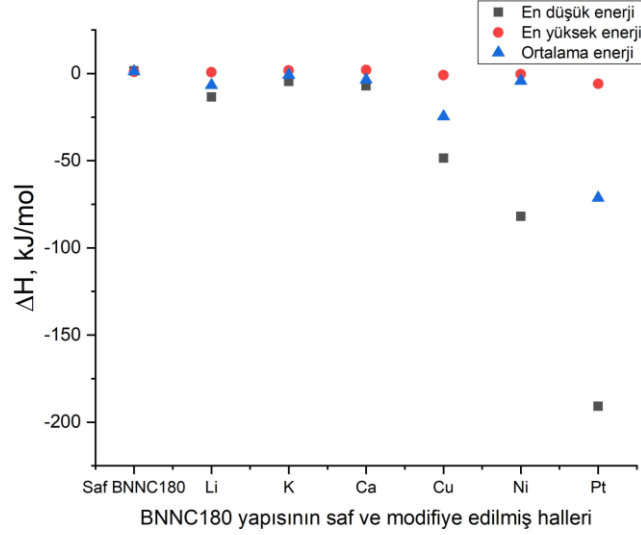


Şekil 4.75 : ESP görüntüleri; a) Pt_{By} BNNC₂₄₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{By} BNNC₂₄₀ yapıları.

4.2.7 BNNC yapılarında adsorpsiyon enerji değerlerinin kıyaslanması

BNNC'nin saf yapılarında ve metal modifiye edilerek elde edilen yapılar üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra adsorpsiyon enerjilerinin kıyaslanması, sonuçları yorumlamak bakımından önem arz etmektedir. BNNC₁₈₀ yapısı için saf halinin ve metal atomları ile modifikasyondan sonra elde edilen adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.76'da verilmektedir. Bu karşılaştırmada, yapılar üzerinde elde edilen en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri baz alınmıştır.

Şekil 4.76 incelendiğinde, saf BNNC₁₈₀ yapısı üzerinde hidrojenin zayıf olan etkileşiminin, geçiş metal atomları ile modifikasyon ile önemli ölçüde geliştirdiği görülmektedir. K atomu ile modifikasyon BNNC yapısının hidrojen etkileşimi çok az etkilemiştir. Li ve Ca atomları ile modifikasyonda ise biraz daha iyi sonuçlara ulaşılmıştır. Ancak, alkali metaller ile yapılan modifikasyon ile, hidrojen molekülünün adsorpsiyon/desorpsiyon hızı için istenilen enerji değerlerine (-19,3 ile -67,5 kJ/mol aralığı) ulaşılammıştır (Shajahan vd., 2022).

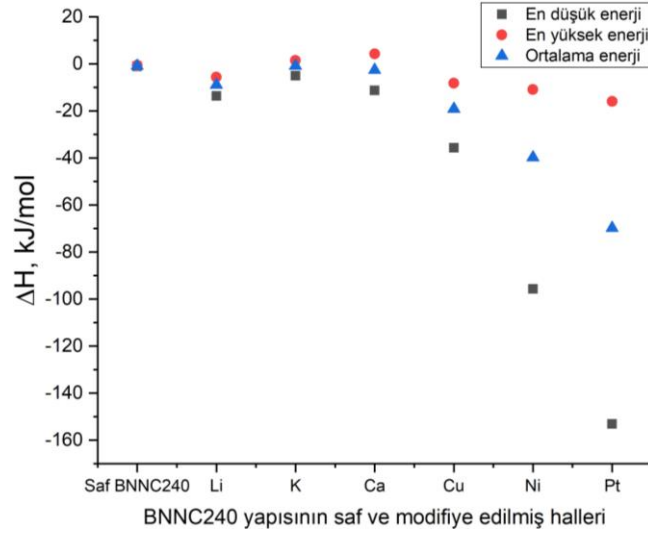


Şekil 4.76 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, BNNC₁₈₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

Geçiş metal atomlarının modifikasyonunda ise BNNC yapısının hidrojen etkileşiminde belirgin bir artış meydana gelmiştir. Bu artışın sebebi, geçiş metal atomları ile hidrojen molekülü arasında gerçekleşen Kubas etkileşiminden dolayıdır (Singla ve Jaggi, 2021). Pt atomu ile modifikasyonda en düşük enerjiye sahip değer çok düşük olması, bu yapı üzerinde hidrojen molekülünün ayrışmasından dolayıdır. Cu ve Pt atomunun modifikasyonu ile elde edilen ortalama enerji değerleri istenilen enerji değeri aralığına düşmektedir. Bu sebeple, özellikle Cu ve Pt atomlarının modifikasyonunun BNNC₁₈₀ yapısının hidrojen adsorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiği söylenebilir.

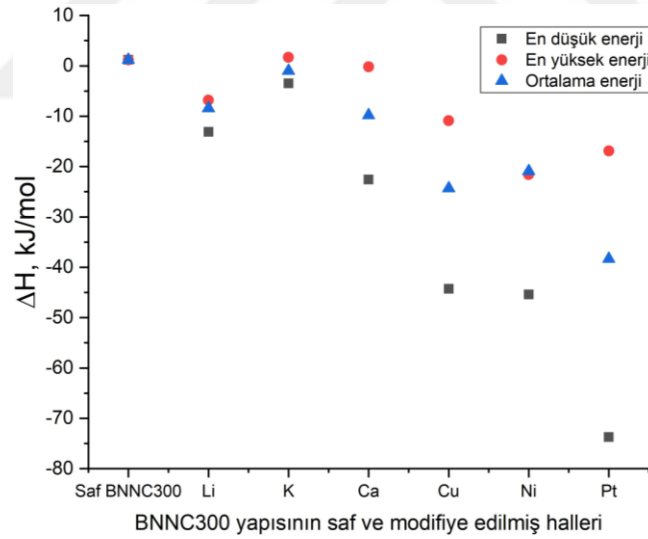
Şekil 4.77'de, BNNC₂₄₀ yapısının saf hali ve metal atomları tarafından modifiye edildikten sonra elde edilen hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada, her yapı için en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri temel alınmıştır.

Şekil 4.77'de entalpi değerleri karşılaştırması incelendiğinde, saf BNNC₂₄₀ yapısının hidrojen etkileşimine alkali metal atomu modifikasyonunun etkisi sınırlı olmuştur. Geçiş metal atomları modifiyesi ise BNNC yapısının hidrojen adsorpsiyonunu bariz bir şekilde artırmıştır. Bu metal atomları ile elde edilen düşük adsorpsiyon enerji değerleri Kubas etkileşimine dayanmaktadır. Ayrıca, Cu, Ni ve Pt atomları ile modifikasyonda elde edilen ortalama enerji değerleri, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı için istenilen enerji değerlerini karşılamaktadır.



Şekil 4.77 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, BNNC₂₄₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

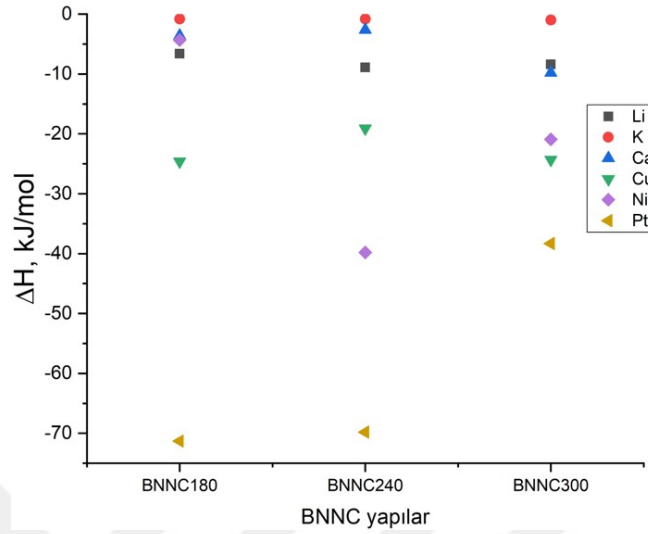
Şekil 4.78'de, BNNC₃₀₀ yapısının saf hali ile metal atomları tarafından modifiye edildikten sonra elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri arasında bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu karşılaştırmada, her yapı için en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri üzerine odaklanılmıştır.



Şekil 4.78 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, BNNC₃₀₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

Şekil 4.78'de saf BNNC yapısına alkali metal atomları modifiye edildiğinde hidrojen adsorpsiyonunun bir miktar geliştiği görülmektedir. Ancak, alkali metal atomlarının modifikasyonu istenilen etkiyi göstermemiştir. Geçiş metal atomlarında ise ortalama enerji değerleri, adsorplama ve desorplama kabiliyeti için istenilen enerji değerlerini karşılamaktadır. Geçiş metal atomlarının bu üstünlüğü, Kubas etkileşimi sayesinde.

BNNC₁₈₀, BNNC₂₄₀ ve BNNC₃₀₀ yapılarına alkali ve geçiş metal atomları modifikasyonu ile elde edilen yapılar için ortalama hidrojen adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırılması ise Şekil 4.79'da verilmektedir.



Şekil 4.79 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, BNNC yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

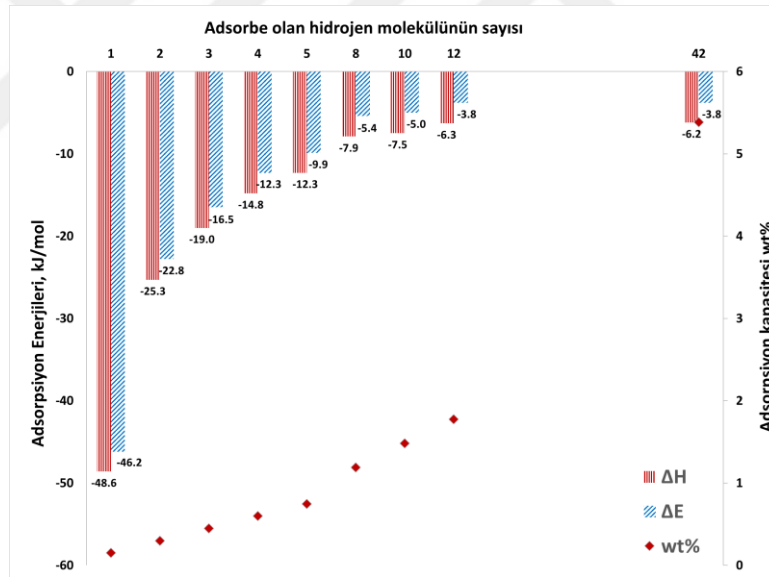
Şekil 4.79'da, üç farklı eğilim açısı için alkali metal atomları ile elde edilen adsorpsiyon enerji değerleri -10 kJ/mol civarında ve altındadır. oldukça yüksek görünmektedir. Bu değerler, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin hızı için gereken enerji değerlerine ulaşamadığını göstermektedir. Geçiş metal atomları modifikasyonu, BNNC yapılarının hidrojen ile etkileşimini belirgin bir şekilde iyileştirmiştir. Entalpi değerlerine bakıldığında, üç atom ile yapılarak modifiye edilen yapılar üzerinde hidrojen molekülü istenilen adsorpsiyon enerji değerine ulaşmıştır. Pt modifikasyonu, BNNC yapılarının hidrojen etkileşimini önemli ölçüde artırarak çok düşük adsorpsiyon enerji değerlerine ulaşılmasını sağlamıştır. Eğilim açılarındaki değişim ile adsorpsiyon entalpi değerleri arasında doğrusal bir ilişki bulunmamaktadır. Bunun sebebi, tepe ve halka kısımlarında hidrojen etkileşiminin eğilim açısına göre değişim göstermesine bağlanabilir.

4.2.8 BNNC yapılarda hidrojen depolama çalışmaları

Düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olan metal atomları ile modifiye edilmiş BNNC yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri hesaplandı. Bu yapılar oldukça büyük olduğundan, her bir yapı üzerinde birden fazla metal atomu modifikasyonu

gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar yapılırken ilk olarak bir metal atomu modifikasyonunun kaç tane hidrojen molekülünü adsorbe edebildiği belirlenmiştir.

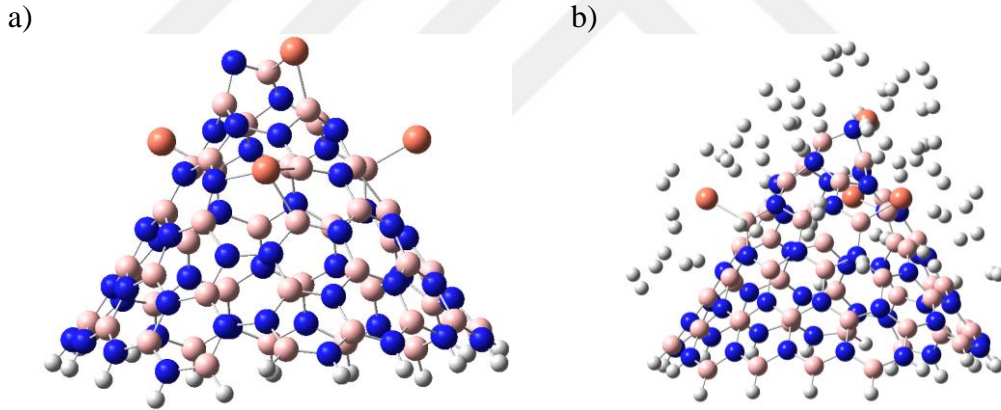
Cu atomlarının N atomları yerine yüklendiği BNNC₁₈₀ yapıları, hidrojen molekülleri ile yüksek etkileşimleri nedeniyle ideal hidrojen depolama malzemeleri olarak kabul edilmektedir. En düşük adsorpsiyon enerjisine sahip Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısı üzerinde daha fazla hidrojen molekülünün adsorplanabilmesi için çalışma yapılmıştır. Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısı üzerinde 12 hidrojen molekülü adsorbe olurken, 13. hidrojen molekülü üstten halka kısmına doğru uzaklaşmaktadır. Şekil 4.80'den de görülebileceği gibi, adsorplanan hidrojen miktarı ve adsorpsiyon enerjisi arttıkça hidrojenin gravimetrik kapasitesi de artmaktadır. Adsorbe edilen hidrojen molekülü sayısı arttıkça adsorpsiyon enerjisi de artmakta ve 12. hidrojen molekülü adsorbe edildiğinde enerji değeri neredeyse sabit hale gelmektedir. Birden fazla hidrojen molekülü adsorbe olduğu zaman, adsorpsiyon enerji değerleri Eşitlik 3.5'den yararlanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.80 : Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ ve 4Cu-BNNC₁₈₀ yapıları üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyon enerji değerleri.

BNNC₁₈₀ yapısının, daha fazla hidrojenin adsorplayabilmesi için N atomları yerine 4 Cu atomu eşit aralıklarla yerleştirilerek modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyon sonucunda optimize edilen 4Cu-BNNC₁₈₀ yapısı Şekil 4.81a'da görülmektedir. Bu yapı üzerinde kırk iki hidrojen molekülünün adsorplanabileceği tespit edilmiştir. Kırk iki hidrojen molekülü adsorlandıktan sonra 4Cu-BNNC₁₈₀ yapısı Şekil 4.81b'de gösterilmiştir. Bu yapı üzerinde hidrojen başına adsorpsiyon

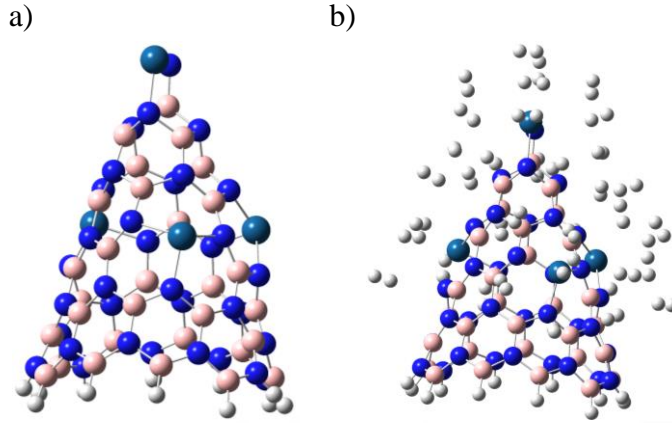
entalpi değeri -6,24 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. 4Cu-BNNC yapısına kırk iki hidrojen molekülünün adsorplanması sonucunda elde edilen değerler, Cu_{N_y} BNNC₁₈₀ yapısına on iki hidrojen molekülünün adsorplanması için hesaplanan değerlere oldukça yakındır. Bu durum, adsorpsiyon enerjisi değerlerinin hidrojen depolama için uygun olduğunu göstermektedir. 4Cu-BNNC yapısının gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi, Eşitlik 3.6 kullanılarak %5,38 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, 2020-2025 yılları arasındaki hedef değerlerine ulaşıldığını gösterir ve bu da bu malzemenin hidrojen depolama için önemli bir aday olduğunu göstermektedir. Mai ve ark., oda sıcaklığında ve 7,1 MPa basınç altında Ca ile dekore edilmiş BNNT'nin %6,9 ağırlıkça hidrojen depolama kapasitesini rapor etmişlerdir (Ma vd., 2021). Aynı şekilde, Chettri ve ark., boron nitride nanolevha yapılarının gravimetrik hidrojen depolama kapasitesini %6,7 olarak hesaplamışlardır (Chettri vd., 2021). Bu sonuçlar, Cu-modifiye BNNC₁₈₀ yapılarının, ortam koşullarında yüksek hidrojen depolama kapasitesi sergilediği için hidrojen depolama malzemesi olarak büyük potansiyele sahip olduğunu vurgulamaktadır.



Şekil 4.81 : a) 4Cu-BNNC₁₈₀ yapısının optimized geometrisi ve b) 42 hidrojen molekülü adsorlandıktan sonra 4Cu-BNNC yapısının optimize geometrisi.

BNNC₂₄₀ yapısında en yüksek hidrojen etkileşimi, Pt atomunun B atomu üzerinden yüklendiği yapılarda gerçekleşmiştir. Pt modifiye edilmiş BNNC₂₄₀ yapısının hidrojen kapasitesini belirlemek için, Pt_{B_y} CNC₂₄₀ yapısı üzerinde birden fazla hidrojen molekülü adsorpsiyonu yapılmıştır. Pt_y CNC₂₄₀ yapısı üzerinde dokuz tane hidrojen molekülü adsorbe olmuştur. Her bir hidrojen molekülü için adsorpsiyon entalpi değeri -10,4 kJ/mol olarak bulunmuştur. BNNC₂₄₀ yapısı üzerinde dört tane Pt atomu eşit uzaklıklarda yüklenerek modifiye edilmiştir (4Pt-BNNC₂₄₀). Optimize edilmiş 4Pt-BNNC₂₄₀ yapısı Şekil 4.82a'da verilmiştir. Bu yapı üzerine otuz altı hidrojen molekülü yerleştirilerek adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Hidrojen molekülü başına elde edilen

adsorpsiyon entalpi değeri -8,1 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hidrojen molekülleri adsorplandıktan sonraki 4Pt-BNNC₂₄₀ yapısının geometrisi Şekil 4.82b’de gösterilmiştir.

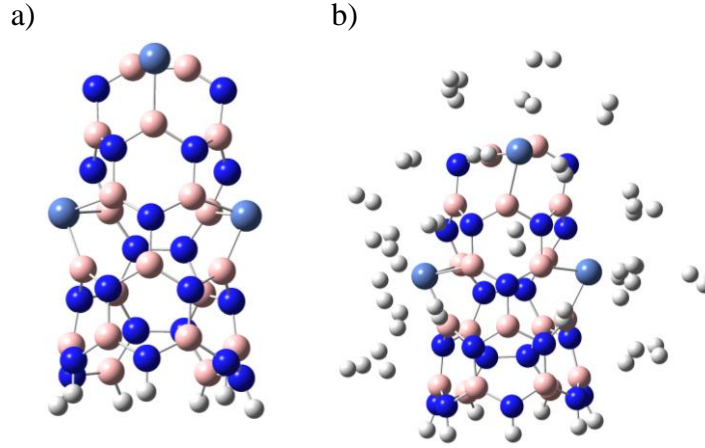


Şekil 4.82 : Optimize geometrileri ; a) 4Pt-BNNC₂₄₀ b) 32 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Pt-BNNC₂₄₀ yapısı.

Eşitlik 3.6 kullanılarak, 4Pt-CNC₂₄₀ yapısının hidrojen depolama kapasitesi %4,32 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, DOE’nin 2025 hedefini sağlamamaktadır. Ancak, yapılan hesaplamaların ortam şartlarında olduğu düşünüldüğünde, bulunan sonucun önemli bir sonuç olduğu dikkate alınmalıdır.

BNNC₃₀₀ yapısında en yüksek hidrojen etkileşimi gösteren yapılardan biride, Ni atomunun N atomu üzerinden yüklendiği yapılarda gerçekleşmiştir. Ni modifiye edilmiş BNNC₃₀₀ yapısının hidrojen kapasitesini belirlemek için, Ni_{Ny} BNNC₃₀₀ yapısı üzerinde birden fazla hidrojen molekülünün adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Ni_{Ny} BNNC₃₀₀ yapısı üzerinde yedi tane hidrojen molekülü adsorbe olmuştur. Her bir hidrojen molekülü için adsorpsiyon entalpi değeri -9,2 kJ/mol olarak bulunmuştur. BNNC₃₀₀ yapısı üzerinde üç tane Ni atomu eşit uzaklıklarda yüklenerek modifiye edilmiştir (3Ni-BNNC₃₀₀). Optimize edilmiş 3Ni-BNNC₃₀₀ yapısı Şekil 4.83a’da verilmiştir. Bu yapı üzerine yirmi bir hidrojen molekülü yerleştirilerek adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Hidrojen molekülü başına elde edilen adsorpsiyon entalpi değeri -8,2 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hidrojen molekülleri adsorplandıktan sonraki 3Ni-BNNC₃₀₀ yapısının geometrisi Şekil 4.83b’de gösterilmiştir.

Eşitlik 3.6 kullanılarak, 3Ni-BNNC₃₀₀ yapısının hidrojen depolama kapasitesi %5,86 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, DOE’nin 2025 hedefini karşılamaktadır. Bu sonuç, Ni modifiye edilmiş BNNC₃₀₀ yapısının hidrojen depolamada etkin olabileceğini ortaya koymaktadır.

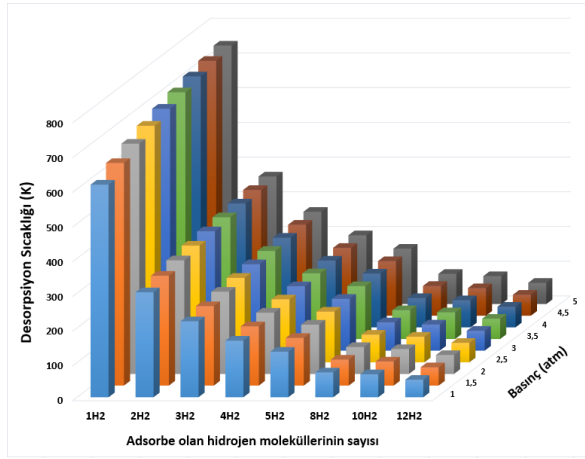


Şekil 4.83 : Optimize geometrileri ; a) 3Ni-BNNC₃₀₀ b) 21 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 3Ni-BNNC₃₀₀ yapısı.

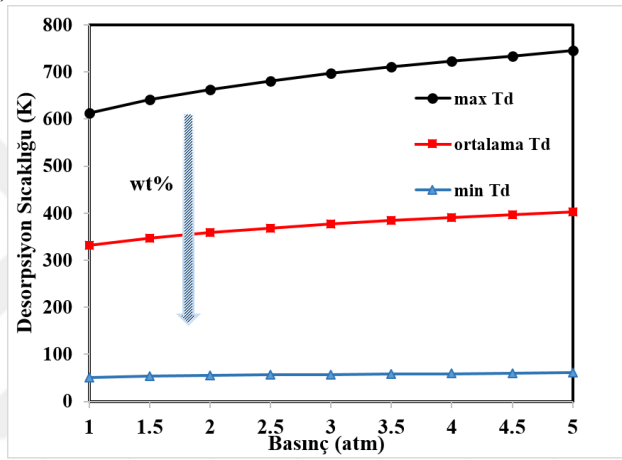
4.2.9 Cu modifiye edilmiş BNNC yapılarda desorpsiyon sıcaklığının belirlenmesi

Hidrojen moleküllerinin desorpsiyon sıcaklığını belirlemek, tersinir bir şekilde kullanılabilen bir hidrojen depolama ortamı oluşturmak için kritik bir faktördür. Hidrojenin Cu yüklenmiş BNNC₁₈₀ ve 4Cu-CNC₁₈₀ yapıları üzerindeki yaklaşık desorpsiyon sıcaklığını (T_d) bulmak için Van't Hoff denkleminden yararlanıldı. Cu yüklenmiş CNC yapıların desorpsiyon sıcaklığını belirlemek için maksimum ve minimum sıcaklıklar ($\max T_d$ ve $\min T_d$) bulunmuştur. Bu sıcaklıklar, 1 hidrojen molekülünün ve 42 hidrojen molekülünün Cu ile modifiye edilmiş BNNC₁₈₀ yapılarına adsorplandıklarında elde edilen adsorpsiyon enerji değerleri kullanılarak hesaplandı. $\min T_d$, hidrojen moleküllerinin desorpsiyonunu başlatmak için gereken minimum sıcaklığı temsil ederken, $\max T_d$ ise tüm desorpsiyon süreci için gereken maksimum sıcaklığı ifade etmektedir. Şekil 4.84a'ya dayanarak, sabit bir basınç altında hidrojen miktarının artmasıyla desorpsiyon sıcaklığının azaldığı ve basıncın artmasıyla desorpsiyon sıcaklığının yükseldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, denge basınç değerlerinin artmasıyla desorpsiyon sıcaklıklarındaki değişimler Şekil 4.84b'de sunulmuştur. 1 atmosfer basınç altında hesaplanan minimum, maksimum ve ortalama desorpsiyon sıcaklıkları sırasıyla 50 K, 613 K ve 332 K olarak bulunmuştur. Cu ile modifiye edilmiş BNNC yapısında adsorbe edilen hidrojen moleküllerinin sayısı arttıkça, desorpsiyon sıcaklıklarının belirgin şekilde azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca, basınç arttıkça desorpsiyon sıcaklığının da arttığı, gravimetrik kapasitenin artmasıyla ise desorpsiyon sıcaklığının azaldığı görülmüştür. Sahoo ve Sahu, hidrojen depolama özelliklerinin Li ile fonksiyonelleştirilmiş [2,2,2]parasiklofane yapısı üzerinde incelendiği çalışmalarında benzer bir eğilim bildirmişlerdi (Sahoo ve Sahu, 2023).

a)



b)

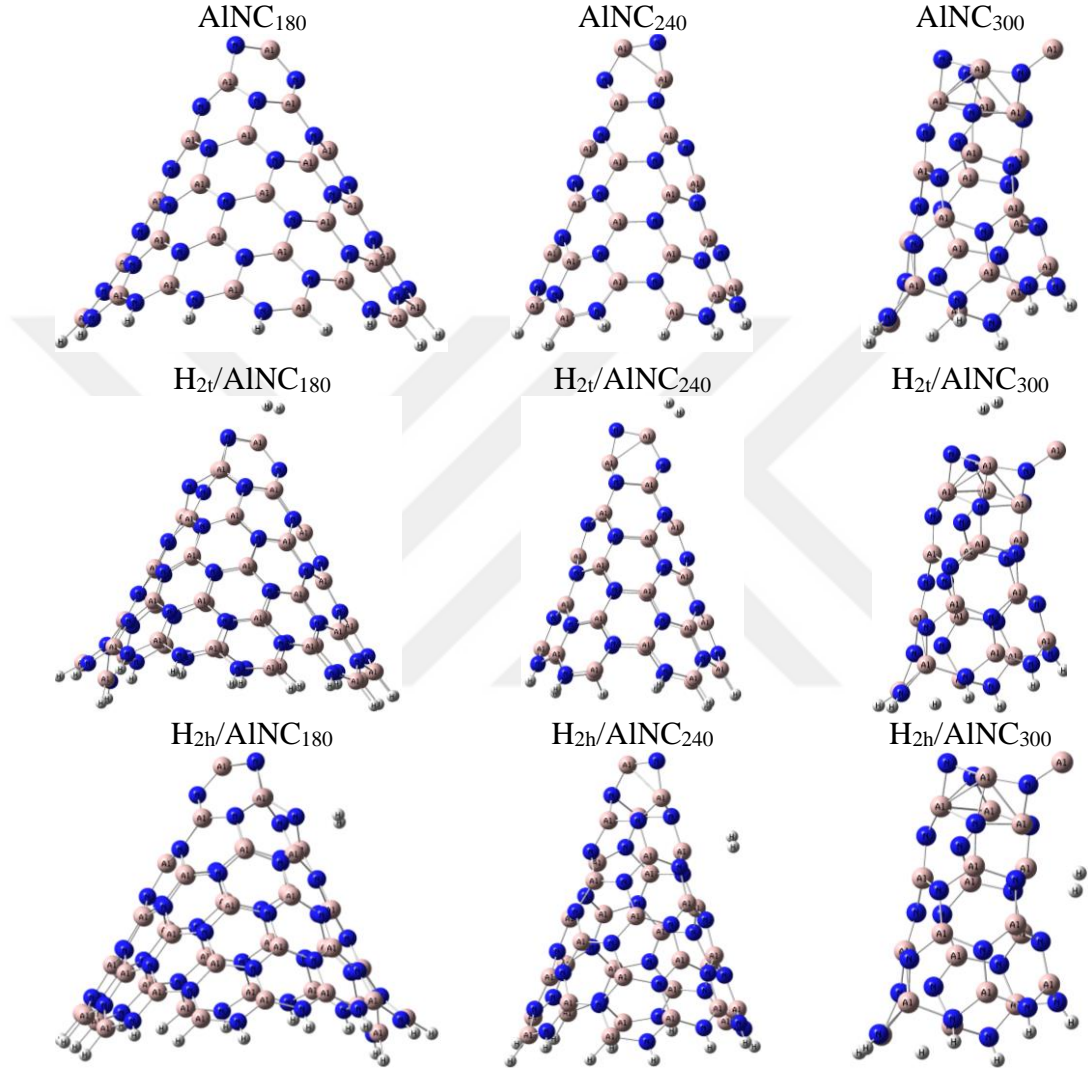


Şekil 4.84 : Farklı basınçlarda Pt modifiye edilmiş CNC yapısı için Van't-Hoff desorpsiyon sıcaklıkları.

4.3 Alüminyum Nitrür Nanokoniler

AINC yapıları için üç farklı eğilim açısı üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyon ve sensör özellikleri incelendi. AINC₁₈₀, AINC₂₄₀ ve AINC₃₀₀ yapılarının saf hallerinin spin değerlerini belirlemek için önce SPE hesapları gerçekleştirildi. En düşük enerjiye sahip yapı, farklı spin değerlerinde yapılan SPE hesaplamaları sonucunda tespit edildi. AINC₁₈₀ ve AINC₃₀₀ yapıları için SM değeri singlet bulunurken, AINC₂₄₀ için ise bu değer doublet olarak bulunmuştur. En düşük enerjide ve nötr yükte, AINC yapılarının denge geometrilerini elde etmek için optimizasyon hesaplamaları yapıldı. Elde edilen saf AINC yapıların optimize geometrileri, Şekil 4.85'de verilmiştir. AINC₁₈₀, AINC₂₄₀ ve AINC₃₀₀ yapılarında, Al-N bağ uzunlukları sırasıyla 1,78-1,84 Å, 1,71-1,87 Å ve 1,79-1,97 Å aralığında değişmektedir. Bu değerler, daha önce AINC yapıları için hesaplanan Al-N bağ uzunluğu değerleri (1,74 Å (Wang vd., 2005) ve 1,86 Å (Nayak

vd., 1998)) ile uyumludur. Ayrıca, optimize edilmiş yapıların IR frekans değerlerinde herhangi bir negatif frekans gözlemlenmedi. Bu sonuçlar, optimize edilmiş AINC yapılarının kararlı ve doğru olduğunu göstermektedir. Sonrasında, saf AINC yapılarının üzerinde hidrojen molekülü adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Adsorpsiyon işleminden sonra elde edilen nihai geometriler Şekil 4.85'de sunulmuştur.



Şekil 4.85 : Optimize edilmiş AINC yapıları ve hidrojen adsorpsiyonundan sonra elde edilen yapılar.

Hidrojen adsorpsiyonu için AINC yapıları üzerindeki adsorpsiyon enerjisi, entalpi ve Gibbs serbest enerji değerleri Çizelge 4.40'da listelenmiştir. Bu çizelgede, H_{2t} ve H_{2h} hidrojen molekülünün AINC yapıları üzerinde tepeden ve halkadan adsorpsiyonunu simgelemektedir. Çizelge 4.40'da, saf AINC yapıları üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyonunun gerçekleştiği görülmektedir. Çünkü, elde edilen hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri, hidrojen sıvılaştırma entalpi değerinden (0.9 kJ/mol)

daha küçüktür. Ancak, elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri hidrojen molekülünün tam tersinirlik ve doğrudan gaz adsorpsiyon/desorpsiyon prosedürünü gerçekleştirmek için gerekli olan enerji değerlerinden (-0,2)-0,7 eV) daha büyüktürler. Bu nedenle, AINC yapılar üzerinde hidrojen etkileşimini geliştirmek için metal atomları ile modifikasyon yapılmıştır.

Sensör özellikleri ile ilgili veriler Çizelge 4.40'da sunulmuştur. AINC₂₄₀ yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştikten sonra Φ değerinde $\sim 10\%$ 'luk azalma olsa da, bu yapıda elektronik sensör özelliği görülmemekte ve hidrojen etkileşimi zayıf kalmaktadır. Diğer BNNC yapılarında ise, E_g ve Φ değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. AINC yapıların saf hallerinin zayıf olan hidrojen adsorbent ve sensör özelliklerinin geliştirilmesi için yapının modifikasyonu en etkili yöntemlerden biridir. Bu nedenle, AINC yapılarının hidrojen etkileşimini artırmak için alkali, toprak alkali ve geçiş metalleri (Li, K, Ca, Cu, Ni ve Pt) ile yükleme ve dekorasyon yöntemleri kullanılarak modifikasyon yapılmıştır.

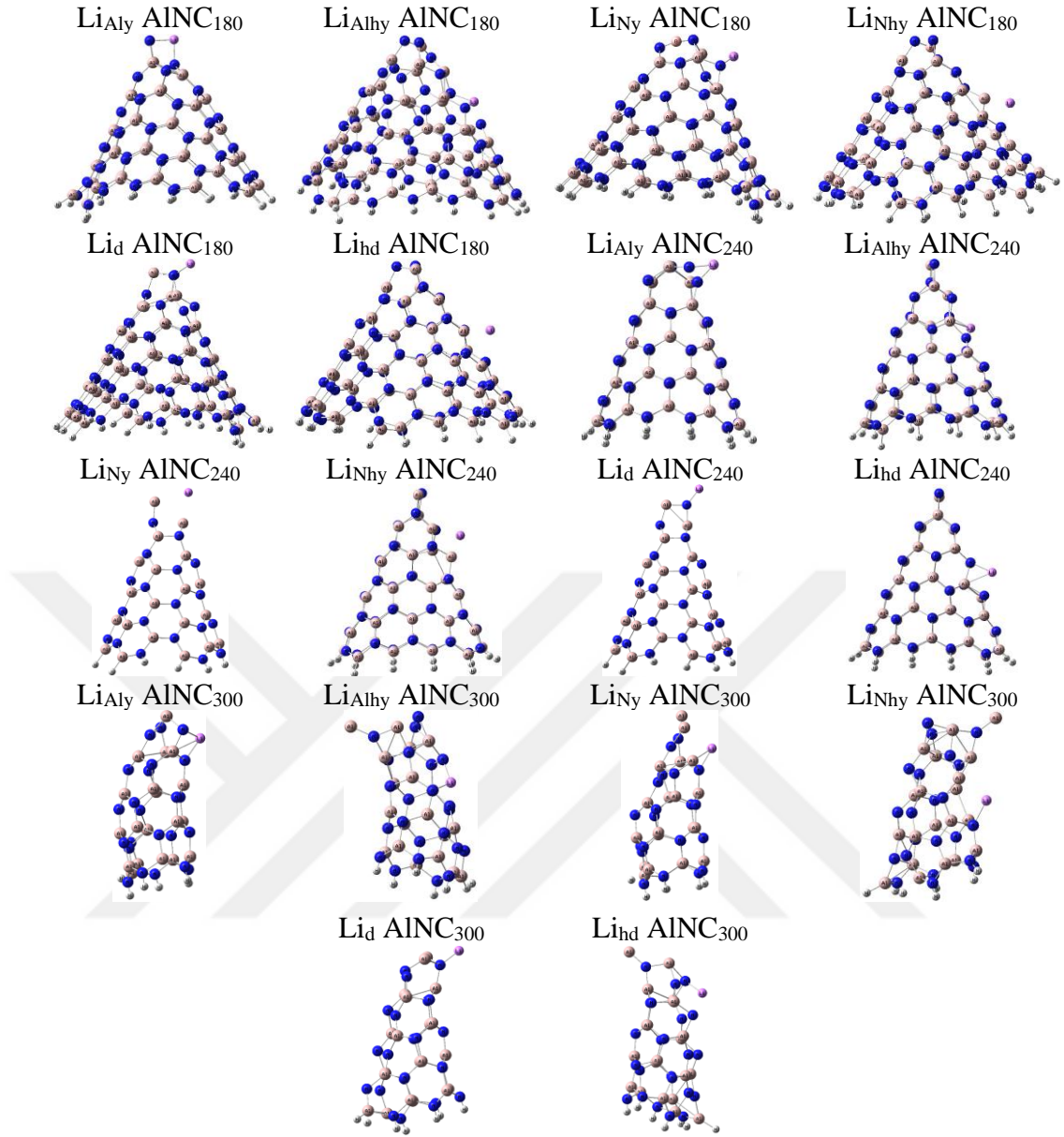
4.3.1 Lityum atomu ile modifikasyon

AINC₁₈₀, AINC₂₄₀ ve AINC₃₀₀ yapılarının Li atomu ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyon için AINC yapılarının halka ve tepe kısımları seçilmiştir. Bununla birlikte, AINC yapısında Al ve N atomları bulunduğu için, yükleme modifikasyonu Al ve N atomlarından ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İlk önce, yapıların SPE hesapları yapılarak spin değerleri belirlendi. Daha sonra denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen Li modifiye edilmiş AINC yapıların denge geometrileri Şekil 4.86'da gösterilmektedir.

Li ile modifiye edilmiş optimize AINC yapılarında Li-N ve Li-Al bağ uzunlukları, Çizelge 4.41'de verilmiştir. Optimize edilen AINC yapılarında, Li-N bağları 1,78-2,05 Å aralığında, Li-Al bağı ise 2,50 Å olarak ölçülmüştür. Bu değerler, daha önceki çalışmalarda rapor edilen Li-N bağ uzunlukları 2,02 Å ve 2,14 Å değerleri ile oldukça uyumludur (Yin vd., 2016; Gu vd., 2019). Bu uyum, optimize edilen yapıların kimyasal kararlılığı açısından kritik bir öneme sahiptir. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekansları incelendiğinde negatif frekans değerlerine rastlanmaması, bu yapıların kararlı ve doğru olduğunu teyit etmektedir.

Çizelge 4.40 : AINC yapıların saf hallerinin hidrojen için sensör ve adsorpsiyon enerji değerleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ		Adsorpsiyon Enerjileri (kJ/mol)		
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	ΔE	ΔH	ΔG
AINC ₁₈₀	-610,5	-	-42,3	-	568,2	-	326,3	-	-	-	-	-	-
H ₂ /AINC ₁₈₀	-623,2	-	-5,8	-	617,4	-	314,5	-	-3,6	-	-14,0	-16,5	13,9
H _{2h} /AINC ₁₈₀	-626,9	-	-40,8	-	568,1	-	333,8	-	2,3	-	-2,3	-4,8	22,3
AINC ₂₄₀	-675,4	-747,3	-141,0	-141,1	534,4	606,2	408,2	444,2	-	-	-	-	-
H ₂ /AINC ₂₄₀	-671,9	-730,6	-60,7	-114,1	611,3	616,5	366,3	422,4	-10,3	-4,9	-7,4	-9,9	19,3
H _{2h} /AINC ₂₄₀	-674,8	-744,9	-138,9	-138,9	536,0	606,0	406,9	442,0	-0,3	-0,5	-1,8	-4,2	22,9
AINC ₃₀₀	-680,9	-	-57,1	-	623,8	-	368,9	-	-	-	-	-	-
H ₂ /AINC ₃₀₀	-682,4	-	-56,7	-	625,7	-	369,6	-	0,2	-	-1,6	-4,1	21,0
H _{2h} /AINC ₃₀₀	-574,3	-	-50,6	-	623,7	-	362,5	-	-1,7	-	-6,0	-8,5	23,2



Şekil 4.86 : Li modifiye edilmiş AINC yapılar.

Li modifiye edilmiş AINC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.87'de gösterilmiştir.

Li modifiye edilmiş AINC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri Çizelge 4.41'de verilmiştir. Adsorpsiyon enerji değerleri incelendiğinde, bütün yapılarda entalpi değerleri 0,9 kJ/mol'den küçük olduğu için Li modifiye edilmiş AINC yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilirler (Perry, 1997). Her bir Li ile modifiye edilmiş AINC yapısı hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilceği halde, etkili adsorpsiyon ve desorpsiyon için istenen enerji değerlerinden (-19,3 ile -67,5 kJ/mol aralığı) daha büyük adsorpsiyon entalpi değerlerine sahiptirler (Shajahan vd., 2022).

Çizelge 4.41 : Li ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Li-AINC	H ₂ /Li-AINC	Li-AINC	H ₂ /Li-AINC	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
	Li-N/Li-Al		Li-H	Li					
Li _{Al} y AINC ₁₈₀	1,99, 2,04/-	1,99, 2,05/-	2,15	0,780	0,693	0,030	-6,1	-8,6	17,9
Li _{Al} hy AINC ₁₈₀	2,02, 2,02/-	2,01, 2,03/-	2,18	0,705	0,619	0,034	-5,3	-7,6	16,9
Li _N y AINC ₁₈₀	1,93/2,98	1,93/5,21	2,27	0,730	0,657	0,029	-2,5	-4,9	25,7
Li _N hy AINC ₁₈₀	2,15/2,88	2,15/2,88	2,15	0,594	0,444	0,038	-4,8	-7,3	19,0
Li _d AINC ₁₈₀	1,85, 1,88/-	1,85, 1,89/-	2,19	0,873	0,811	0,022	-3,6	-6,1	16,2
Li _{hd} AINC ₁₈₀	2,05/2,64	1,95/3,23	2,21	0,569	0,526	0,023	-10,1	-12,6	14,9
Li _{Al} y AINC ₂₄₀	1,79, 1,93/-	1,79, 1,93/-	2,13	0,853	0,787	0,018	-4,4	-6,6	15,8
Li _{Al} hy AINC ₂₄₀	1,97, 1,98/-	1,98, 1,98/-	2,19	0,770	0,687	0,042	-7,3	-9,7	15,7
Li _N y AINC ₂₄₀	-/2,68	-/2,68	2,21	0,651	0,514	0,025	-4,2	-6,7	17,8
Li _N hy AINC ₂₄₀	2,06/2,77	2,06/2,80	2,22	0,605	0,495	0,033	-5,8	-8,3	18,4
Li _d AINC ₂₄₀	1,78/-	1,78/-	2,21	0,899	0,842	0,016	-3,7	-6,2	17,6
Li _{hd} AINC ₂₄₀	2,00/2,50	2,01/2,51	2,15	0,785	0,709	0,026	-3,9	-6,4	20,8
Li _{Al} y AINC ₃₀₀	1,94/2,50	1,95/2,50	2,12	0,798	0,739	0,017	-4,2	-6,7	20,6
Li _{Al} hy AINC ₃₀₀	1,94, 2,02/-	2,01, 2,03/-	2,52	0,714	0,69	0,036	-5,3	-7,2	18,3
Li _N y AINC ₃₀₀	1,95/2,59	1,95/2,58	2,20	0,734	0,643	0,036	-3,7	-6,2	17,9
Li _N hy AINC ₃₀₀	2,04/-	2,05/-	2,22	0,614	0,458	0,044	-4,2	-6,7	18,2
Li _d AINC ₃₀₀	1,86/-	1,86/-	2,20	0,827	0,759	0,022	-3,9	-6,5	17,4
Li _{hd} AINC ₃₀₀	2,01, 2,25/-	2,01, 2,27/-	2,18	0,843	0,773	0,031	-5,7	-8,2	20,1

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra Li-N/Al bağ uzunluklarında görülen minimal değişimler de sınırlı adsorpsiyon etkileşimini desteklemektedir. Yük dağılımları incelendiğinde, adsorpsiyondan sonra hidrojen moleküllerinin yükü pozitif hale gelmiştir. Bu, yük transferinin hidrojenden metale doğru olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan büyük olması sebebi ile adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmemektedir.

Çizelge 4.42, elektronik ve iş fonksiyonu sensörlerinin özelliklerini gösteren verileri içermektedir. Bu çizelgede, Li modifiye edilmiş AINC yapıların optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edildikten sonraki hallerinin E_g değerleri ve E_g değerlerindeki değişimler verildi. Hidrojen molekülü adsorplandıktan sonra ΔE_g değerlerine belirgin bir azalış görülmemektedir. Bu durum, Li modifiye edilmiş AINC yapısının hidrojen için elektronik sensör kabiliyetine sahip olmadığını göstermektedir. %Φ

Çizelge 4.42 : Li ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _{Al} y AINC ₁₈₀	-580,0	-589,9	-12,1	-12,7	567,9	577,1	1,8	2,2	-296,1	-301,3	296,1	301,3	-0,8	-0,7
H ₂ /Li _{Al} y AINC ₁₈₀	-578,5	-588,9	-8,7	-9,5	569,8	579,4			-293,6	-299,2	293,6	299,2		
Li _{Al} hy AINC ₁₈₀	-616,8	-616,8	-16,9	-252,9	599,9	363,8	65,8	167,1	-316,8	-434,8	316,8	434,8	19,3	2,0
H ₂ /Li _{Al} hy AINC ₁₈₀	-710,7	-709,0	-45,0	-178,0	665,7	531,0			-377,8	-443,5	377,8	443,5		
Li _N y AINC ₁₈₀	-596,6	-	1,2	-	597,8	-	-2,0	-	-297,7	-	297,7	-		
H ₂ /Li _N y AINC ₁₈₀	-593,4	-	2,4	-	595,8	-			-295,5	-	295,5	-	-0,7	-
Li _N hy AINC ₁₈₀	-590,3	-	-17,7	-	572,6	-	-0,2	-	-304,0	-	304,0	-	-0,6	-
H ₂ /Li _N hy AINC ₁₈₀	-588,3	-	-15,9	-	572,4	-			-302,1	-	302,1	-		
Li _d AINC ₁₈₀	-616,8	-617,1	9,8	-61,0	626,6	556,1	0	1,5	-303,5	-339,0	303,5	339,0	-0,2	-0,4
H ₂ /Li _d AINC ₁₈₀	-616,2	-616,5	10,4	-59,0	626,6	557,6			-302,9	-337,8	302,9	337,8		
Li _{hd} AINC ₁₈₀	-507,3	-626,6	-29,6	-55,7	477,7	571,0	7,8	-1,9	-268,4	-341,1	268,4	341,1	3,5	0,2
H ₂ /Li _{hd} AINC ₁₈₀	-520,7	-626,4	-35,2	-57,3	485,5	569,1			-277,9	-341,9	277,9	341,9		
Li _{Al} y AINC ₂₄₀	-642,8	-	-26,6	-	616,2	-	0,2	-	-334,7	-	334,7	-	-0,5	-
H ₂ /Li _{Al} y AINC ₂₄₀	-641,2	-	-24,8	-	616,4	-			-333,0	-	333,0	-		
Li _{Al} hy AINC ₂₄₀	-701,7	-	-112,1	-	589,7	-	0,9	-	-406,9	-	406,9	-	-0,1	-
H ₂ /Li _{Al} hy AINC ₂₄₀	-701,6	-	-111,0	-	590,6	-			-406,3	-	406,3	-		
Li _N y AINC ₂₄₀	-593,4	-	-21,8	-	571,6	-	4,1	-	-307,6	-	307,6	-	-1,1	-
H ₂ /Li _N y AINC ₂₄₀	-592,2	-	-16,5	-	575,7	-			-304,3	-	304,3	-		

Çizelge 4.42 (devam) : Li ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _{Nhy} AINC ₂₄₀	-610,7	-	460,5	-	520,0	-	-4,3	-	-380,4	-	380,4	-	-0,2	-
H ₂ /Li _{Nhy} AINC ₂₄₀	-607,9	-	456,2	-	541,6	-			-379,7	-	379,7	-		
Li _d AINC ₂₄₀	-631,8	-722,3	-11,8	-88,4	620,0	633,9	-0,9	1,3	-321,8	-405,3	321,8	405,3	-0,6	-0,9
H ₂ /Li _d AINC ₂₄₀	-629,5	-719,4	-10,4	-84,2	619,1	635,2			-319,9	-401,8	319,9	401,8		
Li _{hd} AINC ₂₄₀	-558,8	-731,1	-127,8	-131,4	431,0	599,7	-1,7	0,4	-343,3	-342,6	343,3	342,6	-0,2	0,0
H ₂ /Li _{hd} AINC ₂₄₀	-557,3	-731,3	-127,9	-131,2	429,3	600,1			-431,2	-431,3	431,2	431,3		
Li _{Ally} AINC ₃₀₀	-604,2	-694,8	-23,2	-53,1	581,0	641,7	0,3	0,2	-313,7	-373,9	313,7	373,9	-0,2	-0,1
H ₂ /Li _{Ally} AINC ₃₀₀	-603,7	-694,6	-22,4	-52,6	581,3	641,9			-313,0	-373,6	313,0	373,6		
Li _{Alhy} AINC ₃₀₀	-656,6	-568,5	-37,5	-84,1	619,1	484,4	-7,7	85,0	-347,0	-326,3	347,0	326,3	-2,2	11,0
H ₂ /Li _{Alhy} AINC ₃₀₀	-645,1	-647,0	-33,7	-77,7	611,4	569,4			-339,4	-362,3	339,4	362,3		
Li _{Ny} AINC ₃₀₀	-556,2	-	-58,7	-	497,6	-	-1,5	-	-307,4	-	307,4	-	-3,0	-
H ₂ /Li _{Ny} AINC ₃₀₀	-546,3	-	-50,3	-	496,1	-			-298,3	-	298,3	-		
Li _{Ny} AINC ₃₀₀	-644,6	-	-77,5	-	567,1	-	-3,2	-	-361,0	-	361,0	-	-0,1	-
H ₂ /Li _{Ny} AINC ₃₀₀	-642,8	-	-78,8	-	563,9	-			-360,8	-	360,8	-		
Li _d AINC ₃₀₀	-572,7	-565,1	-45,4	-81,4	527,3	483,7	-1,3	-0,5	-309,0	-323,3	309,0	323,3	-1,1	-1,2
H ₂ /Li _d AINC ₃₀₀	-568,6	-561,1	-42,5	-77,9	526,1	483,2			-305,6	-319,5	305,6	319,5		
Li _{hd} AINC ₃₀₀	-605,8	-669,5	-26,4	-60,8	579,4	608,7	2,9	3,4	-316,1	-365,2	316,1	365,2	0,0	0,6
H ₂ /Li _{hd} AINC ₃₀₀	-607,1	-670,1	-24,8	-64,8	582,3	605,3			-316,0	-367,4	316,0	367,4		

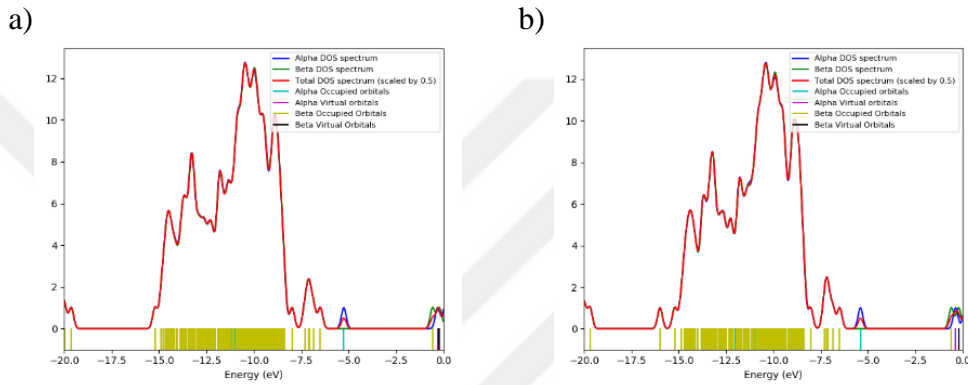
Çizelge 4.43 : Li ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _{Al} y AINC ₁₈₀	284,0	288,6	-296,1	-301,3	296,1	301,3	154,3	157,3
H ₂ /Li _{Al} y AINC ₁₈₀	284,9	289,7	-293,6	-299,2	293,6	299,2	151,3	154,5
Li _{Al} hy AINC ₁₈₀	300,0	181,9	-316,8	-434,8	316,8	434,8	167,3	519,7
H ₂ /Li _{Al} hy AINC ₁₈₀	332,8	265,5	-377,8	-443,5	377,8	443,5	214,5	370,5
Li _N y AINC ₁₈₀	298,9	-	-297,7	-	297,7	-	148,3	-
H ₂ /Li _N y AINC ₁₈₀	297,9	-	-295,5	-	295,5	-	146,6	-
Li _N hy AINC ₁₈₀	286,3	-	-304,0	-	304,0	-	161,4	-
H ₂ /Li _N hy AINC ₁₈₀	286,2	-	-302,1	-	302,1	-	159,4	-
Li _d AINC ₁₈₀	313,3	278,0	-303,5	-339,0	303,5	339,0	147,0	206,7
H ₂ /Li _d AINC ₁₈₀	313,3	278,8	-302,9	-337,8	302,9	337,8	146,4	204,6
Li _{hd} AINC ₁₈₀	238,8	285,5	-270,2	-404,2	268,4	341,1	150,8	203,8
H ₂ /Li _{hd} AINC ₁₈₀	242,7	284,5	-277,9	-341,9	277,9	341,9	159,1	205,4
Li _{Al} y AINC ₂₄₀	308,1	-	-334,7	-	334,7	-	181,8	-
H ₂ /Li _{Al} y AINC ₂₄₀	308,2	-	-333,0	-	333,0	-	179,9	-
Li _{Al} hy AINC ₂₄₀	294,8	-	-406,9	-	406,9	-	280,8	-
H ₂ /Li _{Al} hy AINC ₂₄₀	295,3	-	-406,3	-	406,3	-	279,5	-
Li _N y AINC ₂₄₀	285,8	-	-307,6	-	307,6	-	165,5	-
H ₂ /Li _N y AINC ₂₄₀	270,8	-	-283,8	-	283,8	-	160,9	-

Çizelge 4.43 (devam) : Li ile modifiye edilmiş AlNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Li _{Nhy} AlNC ₂₄₀	230,2	-	-380,4	-	380,4	-	314,3	-
H ₂ /Li _{Nhy} AlNC ₂₄₀	228,1	-	-379,7	-	379,7	-	316,1	-
Li _d AlNC ₂₄₀	310,0	317,0	-321,8	-405,3	321,8	405,3	167,0	259,2
H ₂ /Li _d AlNC ₂₄₀	309,5	317,6	-319,9	-401,8	319,9	401,8	165,3	254,1
Li _{hd} AlNC ₂₄₀	215,5	299,9	-343,3	-431,2	343,3	431,2	273,5	310,1
H ₂ /Li _{hd} AlNC ₂₄₀	214,7	300,0	-342,6	-431,3	342,6	431,3	273,4	309,9
Li _{Al_y} AlNC ₃₀₀	290,5	320,9	-313,7	-373,9	313,7	373,9	169,4	217,9
H ₂ /Li _{Al_y} AlNC ₃₀₀	290,6	321,0	-313,0	-373,6	313,0	373,6	168,6	217,4
Li _{Al_{hy}} AlNC ₃₀₀	309,5	242,2	-347,0	-326,3	347,0	326,3	194,5	219,9
H ₂ /Li _{Al_{hy}} AlNC ₃₀₀	305,7	284,7	-339,4	-362,3	339,4	362,3	188,4	230,6
Li _{N_y} AlNC ₃₀₀	248,8	-	-307,4	-	307,4	-	190,0	-
H ₂ /Li _{N_y} AlNC ₃₀₀	248,0	-	-298,3	-	298,3	-	179,4	-
Li _{N_{hy}} AlNC ₃₀₀	283,6	-	-361,0	-	361,0	-	229,8	-
H ₂ /Li _{N_{hy}} AlNC ₃₀₀	282,0	-	-360,8	-	360,8	-	230,8	-
Li _d AlNC ₃₀₀	263,7	241,8	-309,0	-323,3	309,0	323,3	181,1	216,1
H ₂ /Li _d AlNC ₃₀₀	263,0	241,6	-305,6	-319,5	305,6	319,5	177,5	211,3
Li _{hd} AlNC ₃₀₀	289,7	304,3	-316,1	-365,2	316,1	365,2	172,4	219,1
H ₂ /Li _{hd} AlNC ₃₀₀	291,2	302,7	-316,0	-367,4	316,0	367,4	171,5	223,0

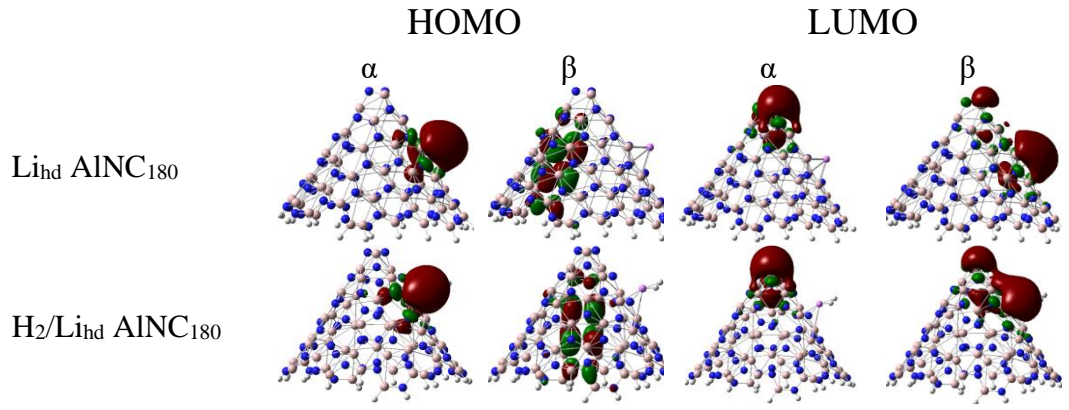
Adsorpsiyondan sonra yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri ile değerlendirildi. Şekil 4,88'de, en yüksek hidrojen etkileşimi gösteren Li_{hd} AINC₁₈₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait DOS görselleri verilmektedir. E_g değerindeki azalmanın düşük olmasından dolayı, DOS görüntülerinde değişim görülmektedir. Ayrıca, Ekler kısmında Şekil C.1'de diğer Li modifiye edilmiş AINC₁₈₀ yapılar için de DOS grafikleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra DOS grafiklerinde belirgin bir değişim olmaması, bu yapıların sensör özelliğine sahip olmadıklarını desteklemektedir.



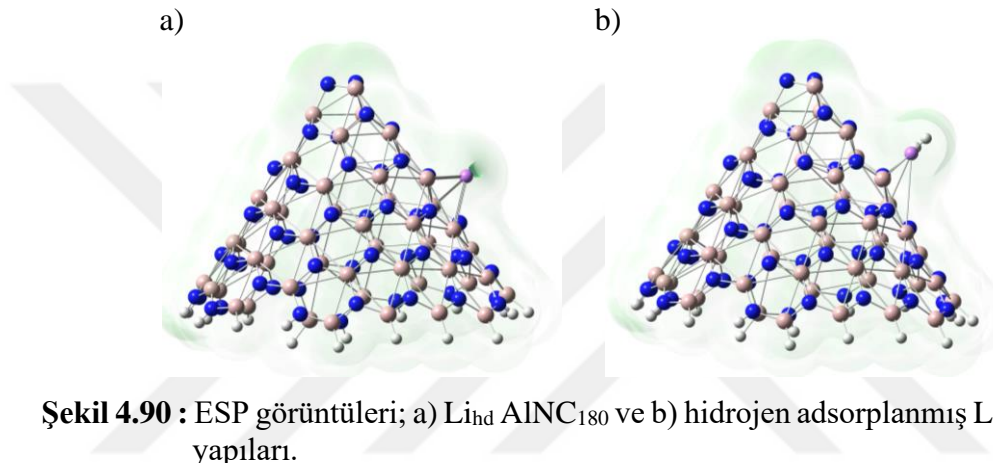
Şekil 4.88 : DOS görüntüleri; a) Li_{hd} AINC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Li_{hd} AINC₁₈₀ yapıları.

Li_{hd} AINC₁₈₀ yapısının optimize ve hidrojen adsorlandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.89'da sunulmaktadır. Adsorpsiyondan sonra, zayıf yük transferi olsa da hidrojen molekülünden nanokoni yapısına doğru yönelim görülmektedir. Ekler kısmında Şekil C.2'de, diğer Li modifiye edilmiş AINC yapılar için HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde Li_{hd} AINC₁₈₀ yapısına benzer bir trend gözükmemektedir.

Şekil 4.90'da, optimize edilmiş Li_{hd} AINC₁₈₀ yapısındaki pozitif bölgeler, Li yüklenmiş bölgede görülmektedir. Hidrojen etkileşiminin zayıf olmasından dolayı ESP görüntülerinde, adsorpsiyondan sonra bariz bir değişiklik görülmektedir. Ekler kısmında Şekil C.3'de, diğer Li modifiye edilmiş AINC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Bu yapılar üzerinde hidrojen etkileşimi zayıf olduğu için ESP görüntülerinde belirgin bir değişim görülmektedir.



Şekil 4.89 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) $\text{Li}_{\text{hd}} \text{AINC}_{180}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Li}_{\text{hd}} \text{AINC}_{180}$ yapıları.



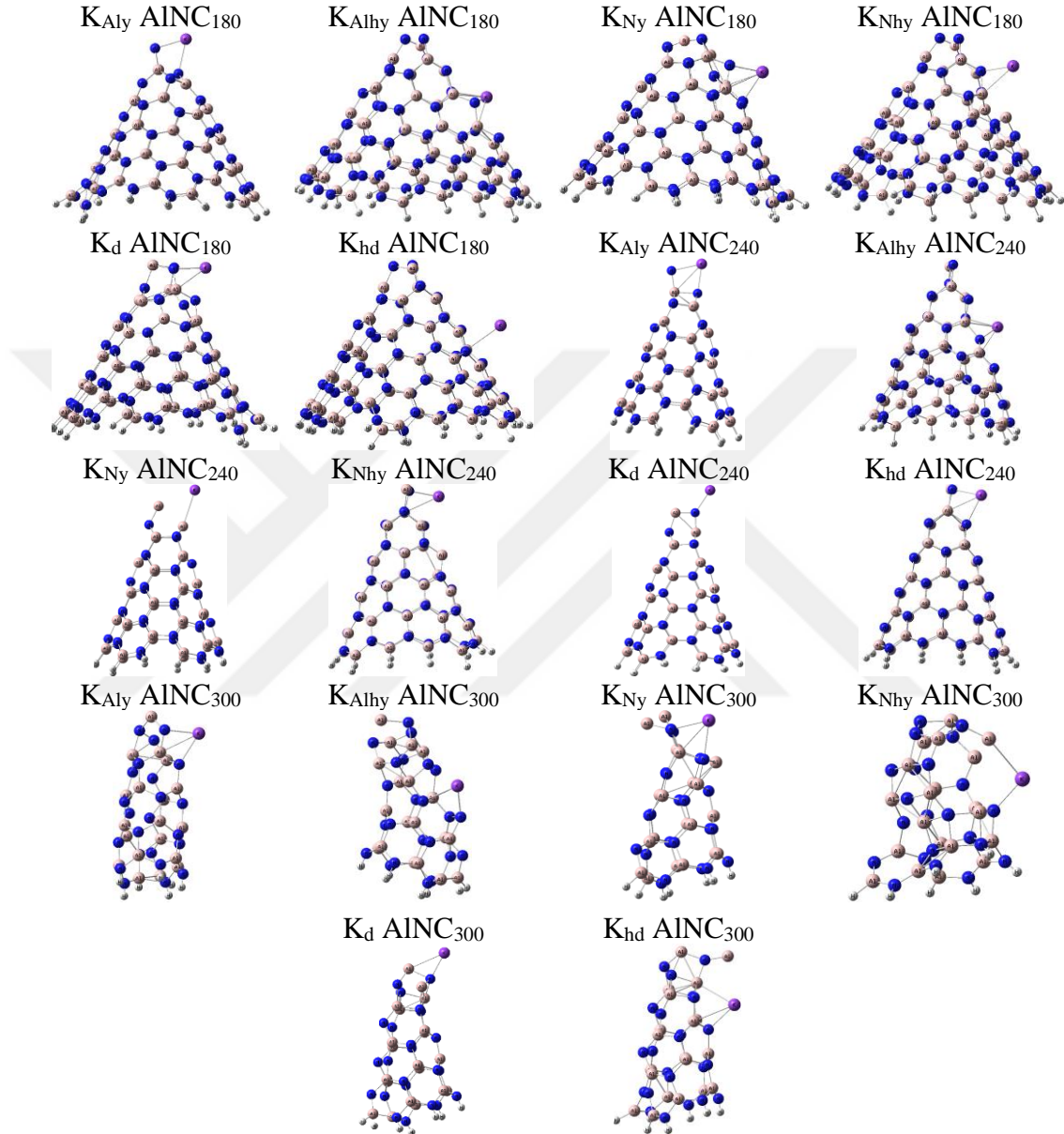
Şekil 4.90 : ESP görüntüleri; a) $\text{Li}_{\text{hd}} \text{AINC}_{180}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Li}_{\text{hd}} \text{AINC}_{180}$ yapıları.

4.3.2 Potasyum atomu ile modifikasyon

AINC_{180} , AINC_{240} ve AINC_{300} yapılarının K atomu ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyon için AINC yapılarının halka ve tepe kısımları seçilmiştir. Bununla birlikte, AINC yapısında Al ve N atomları bulunduğu için, yükleme modifikasyonu Al ve N atomlarından ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İlk önce, yapıların SPE hesapları yapılarak spin değerleri belirlendi. Daha sonra denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen K modifiye edilmiş AINC yapılarının denge geometrileri Şekil 4.91'de gösterilmektedir.

K ile modifiye edilmiş optimize AINC yapılarında K-N ve K-Al bağ uzunlukları, Çizelge 4.44'te sunulmaktadır. Optimize edilen AINC yapılarında, K-N bağları 2,47 ila 2,87 Å arasında değişirken, K-Al bağları ise 3,20 ila 3,40 Å aralığında ölçülmüştür. Bu değerler, önceki çalışmalarda rapor edilen K-N ve K-Al bağ uzunlukları (2,70-2,94 Å Iqbal ve Ayub (2016), 2,80-3,98 Å Iqbal ve Ayub (2016) ile oldukça uyumlu

olduğunu göstermektedir. Bu uyum, optimize edilen yapıların kimyasal kararlılığı açısından büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekansları incelendiğinde, negatif frekans değerlerine rastlanmaması, bu yapıların kararlı ve doğru olduğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.91 : K modifiye edilmiş AINC yapılar.

K modifiye edilmiş AINC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.92'de gösterilmiştir. K modifiye edilmiş AINC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştikten sonra elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri Çizelge 4.44'de verilmiştir. Adsorpsiyon enerji değerleri incelendiğinde, K dekore edilmiş AINC₁₈₀, AINC₂₄₀ ve KAlly AINC₂₄₀ yapılarında entalpi değerleri 0,9 kJ/mol'den büyük olduğu için bu yapılar hidrojen adsorbenti

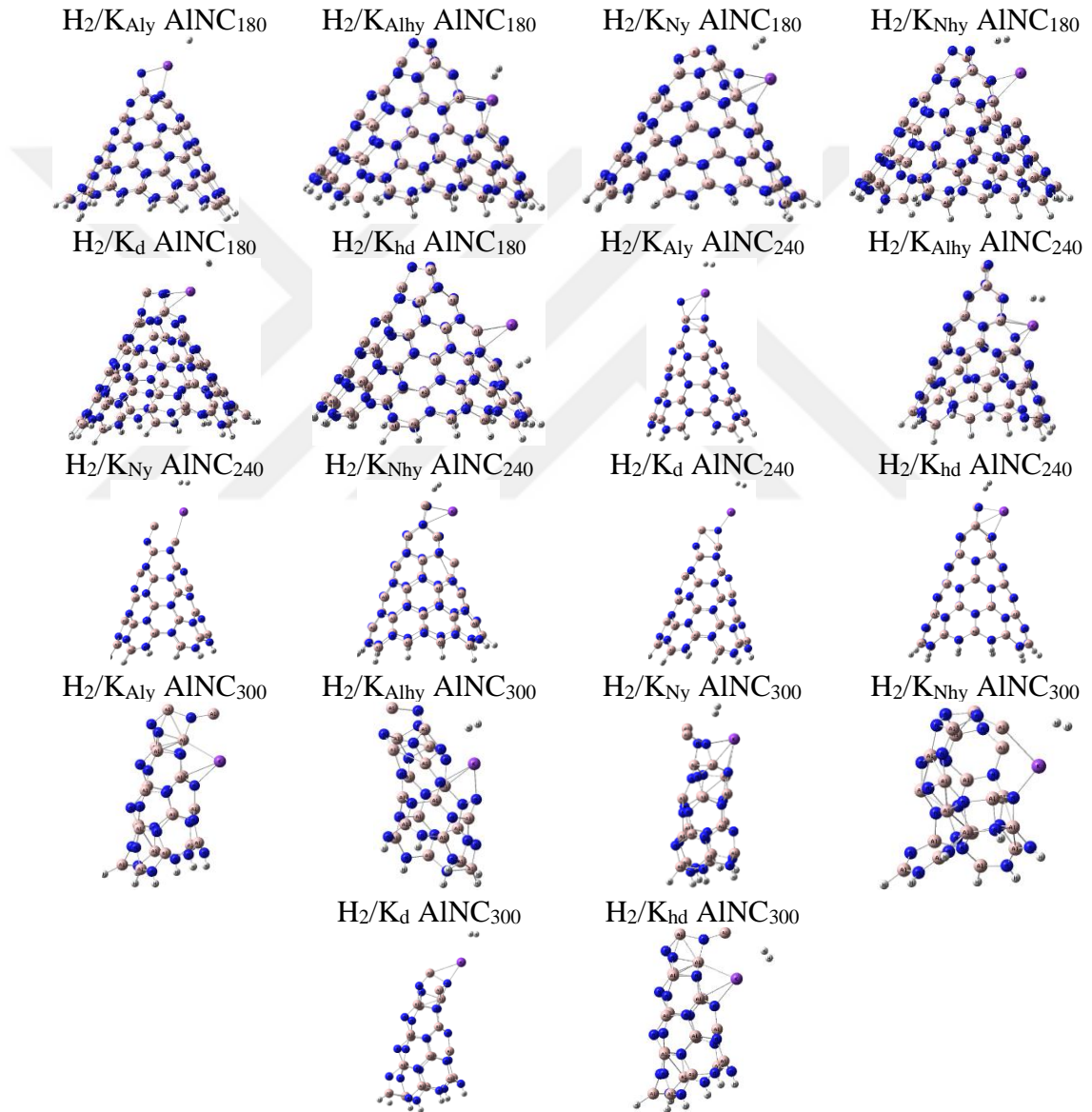
olarak kullanılamazlar (Perry, 1997). Diğer K modifiye edilmiş AINC yapılarında ise, entalpi değerleri hidrojenin sıvılaşma entalpisinden küçük olduğu için bu yapılar hidrojeni adsorplamışlardır. Bu yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılabilirliği halde, etkili adsorpsiyon ve desorpsiyon için istenen enerji değerlerinden (-19,3 ile -67,5 kJ/mol aralığı) daha büyük adsorpsiyon entalpi değerlerine sahiptirler (Shajahan vd., 2022).

Çizelge 4.44 : K ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	K-AINC	H ₂ /K-AINC	K-AINC		H ₂ /K-AINC		ΔE	ΔH	ΔG
	K-N/K-Al	K-H	K	H ₂					
K _{Al} AINC ₁₈₀	2,69, 2,87/-	2,69, 2,88/-	3,23	0,952	0,936	0,004	3,8	1,4	18,7
K _{Alhy} AINC ₁₈₀	2,65, 2,81/-	2,67, 2,81/-	3,07	0,934	0,919	0,001	-2,1	-4,6	19,4
K _{Ny} AINC ₁₈₀	2,71, 2,79/-	2,73/2,79	2,95	0,944	0,933	-0,003	-1,2	-3,7	22,6
K _{Nhy} AINC ₁₈₀	2,73/3,24	2,70/3,79	3,27	0,966	0,961	-0,003	-3,7	-6,2	20,5
K _d AINC ₁₈₀	2,62, 2,69/-	2,62, 2,69/-	3,24	0,962	0,945	0,004	4,2	1,8	19,4
K _{hd} AINC ₁₈₀	3,11, 3,29/-	2,84, 3,37/-	4,68	0,227	0,739	0	-5,9	-8,4	19,4
K _{Al} AINC ₂₄₀	2,63, 2,72/-	2,63, 2,72/-	3,22	0,946	0,933	0,003	3,6	1,2	21,7
K _{Alhy} AINC ₂₄₀	2,66, 2,75/-	2,67, 2,77/-	3,06	0,96	0,944	-0,001	-5,1	-7,6	20,3
K _{Ny} AINC ₂₄₀	-/3,35	-/3,40	3,21	0,864	0,849	0,004	-5,1	-7,6	24,7
K _{Nhy} AINC ₂₄₀	2,60/3,24	2,62/3,24	2,88	0,947	0,946	-0,017	-3,4	-5,8	21,5
K _d AINC ₂₄₀	2,47/-	2,47/-	3,26	0,955	0,942	0,001	4,2	1,7	23,0
K _{hd} AINC ₂₄₀	2,61/3,20	2,63/3,22	2,91	0,947	0,945	-0,017	-3,7	-6,2	19,9
K _{Al} AINC ₃₀₀	2,64, 2,84/-	2,65, 2,84/-	2,93	0,952	0,946	-0,013	-2,3	-4,8	22,6
K _{Alhy} AINC ₃₀₀	2,76, 2,88/-	2,76, 2,89/-	3,08	0,968	0,952	0,005	-0,6	-3,1	20,7
K _{Ny} AINC ₃₀₀	2,77, 2,83/-	2,79, 2,88/-	2,88	0,955	0,915	0,003	-2,1	-4,4	22,9
K _{Nhy} AINC ₃₀₀	2,66/3,42	2,66/3,43	3,08	0,825	0,781	0,006	-0,5	-2,9	23,1
K _d AINC ₃₀₀	2,56/3,27	2,56/3,27	3,23	0,904	0,879	0,004	1,3	-1,1	25,5
K _{hd} AINC ₃₀₀	2,84/3,33	2,83/3,34	3,13	0,911	0,891	0,002	1,9	-0,5	20,1

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra K-N/Al bağ uzunluklarında görülen minimal değişimler de sınırlı adsorpsiyon etkileşimini desteklemektedir. Yük dağılımları incelendiğinde, hidrojen moleküllerinin yükünün adsorpsiyon sonrası bazı yapılar içinde pozitif, bazılarında ise negatif olduğu gözlemlenmektedir. Bu, yük transferinin hidrojenen metale ve metalden hidrojene doğru olduğunu göstermektedir. Ayrıca, Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerleri sıfırdan büyük olduğundan, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediği görülmektedir.

Çizelge 4.45, elektronik ve iş fonksiyonu sensörlerinin özelliklerini gösteren verileri içermektedir. Bu çizelgede, K modifiye edilmiş AlNC yapıların optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edildikten sonraki hallerinin E_g değerleri ve E_g değerlerindeki değişimler verildi. Hidrojen molekülü adsorplandıktan sonra ΔE_g değerlerine belirgin bir azalış görülmemektedir. Bu durum, Li modifiye edilmiş AlNC yapısının hidrojen için elektronik sensör kabiliyetine sahip olmadığını göstermektedir. K_{Ny} AlNC₂₄₀ ve K_d AlNC₂₄₀ yapılarının $\% \Phi$ değerleri $\%-6,5$ ve $\%-5,2$ değişmiştir. Bu değişimler, bu yapıların Φ sensör özelliklerine sahip olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.92 : Hidrojen adsorplanmış K modifiye edilmiş AlNC yapılar.

HOMO-LUMO enerji değerleri kullanarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri hesaplandı ve bu değerler Çizelge 4.46'da listelenmiştir.

Çizelge 4.45 : K ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
K _{Al} y AINC ₁₈₀	-529,3	-556,2	-35,0	-33,6	494,3	522,6					282,2	294,9		
H ₂ /K _{Al} y AINC ₁₈₀	-528,6	-555,7	-20,2	-19,8	508,4	536,0	14,1	13,4	-274,4	-287,8	274,4	287,8	-2,8	-2,4
K _{Al} hy AINC ₁₈₀	-702,4	-692,8	-37,1	-165,0	665,3	527,8			-369,7	-428,9	369,7	428,9		
H ₂ /K _{Al} hy AINC ₁₈₀	-702,9	-695,6	-37,3	-165,4	665,6	530,2	0,3	2,4	-370,1	-430,5	370,1	430,5	0,1	0,4
K _{Ny} AINC ₁₈₀	-558,7	-	9,4	-	568,0	-			-274,6	-	274,6	-		
H ₂ /K _{Ny} AINC ₁₈₀	-560,4	-	10,6	-	571,0	-	2,9	-	-274,9	-	274,9	-	0,1	-
K _{Ny} hy AINC ₁₈₀	-566,1	-	-52,1	-	514,1	-			-309,1	-	309,1	-		
H ₂ /K _{Ny} hy AINC ₁₈₀	-563,2	-	-45,3	-	517,9	-	3,8	-	-304,3	-	304,3	-	-1,6	-
K _d AINC ₁₈₀	-583,6	-621,0	6,0	-29,2	589,7	591,7			-288,8	-325,1	288,8	325,1		
H ₂ /K _d AINC ₁₈₀	-583,4	-620,8	6,9	-28,7	590,3	592,1	0,6	0,3	-288,2	-324,8	288,2	324,8	-0,2	-0,1
K _{hd} AINC ₁₈₀	-376,6	-627,8	-44,5	-56,2	332,0	571,6			-210,6	-342,0	210,6	342,0		
H ₂ /K _{hd} AINC ₁₈₀	-458,1	-616,5	-24,0	-51,9	434,1	564,5	102,1	-7,0	-241,0	-334,2	241,0	334,2	14,5	-2,3
K _{Al} y AINC ₂₄₀	-532,7	-	-24,2	-	508,5	-			-278,0,5	-	278,5	-		
H ₂ /K _{Al} y AINC ₂₄₀	-531,7	-	-17,5	-	514,2	-	5,6	-	-274,6	-	274,6	-	-1,4	-
K _{Al} hy AINC ₂₄₀	-688,1	-	-101,3	-	586,8	-			-394,7	-	394,7	-		
H ₂ /K _{Al} hy AINC ₂₄₀	-687,4	-	-102,8	-	584,6	-	-2,2	-	-395,1	-	395,1	-	0,1	-
K _{Ny} AINC ₂₄₀	-419,3	-708,4	-49,7	-95,5	369,6	612,9			-234,5	-401,9	234,5	401,9		
H ₂ /K _{Ny} AINC ₂₄₀	-418,3	-705,7	-20,2	-94,4	398,1	611,3	28,5	-1,5	-219,3	-400,0	219,3	400,0	-6,5	-0,5

Çizelge 4.45 (devam) : K ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
K _{Nhy} AINC ₂₄₀	-598,8	-662,7	-13,7	-119,2	585,1	543,5			-306,2	-391,0	306,2	391,0		
H ₂ /K _{Nhy} AINC ₂₄₀	-603,4	-669,4	-11,6	-121,2	591,9	548,2	6,7	4,7	-307,5	-395,3	307,5	395,3	0,4	1,1
K _d AINC ₂₄₀	-590,6	-668,5	-33,1	-64,0	557,5	604,5			-311,9	-366,2	311,9	366,2		
H ₂ /K _d AINC ₂₄₀	-589,7	-667,3	-1,8	-61,4	587,8	605,9	30,3	1,5	-295,7	-364,4	295,7	364,4	-5,2	-0,5
K _{hd} AINC ₂₄₀	-596,0	-664,0	-33,9	-70,4	562,1	593,5			-314,9	-367,2	314,9	367,2		
H ₂ /K _{hd} AINC ₂₄₀	-601,1	-671,1	-34,8	-72,2	566,3	598,9	4,2	5,4	-317,9	-371,6	317,9	371,6	1,0	1,2
K _{Ally} AINC ₃₀₀	-590,9	-650,5	-31,1	-55,2	559,9	595,4			-311,0	-352,8	311,0	352,8		
H ₂ /K _{Ally} AINC ₃₀₀	-595,0	-654,0	-32,1	-56,8	562,9	597,2	3,1	1,8	-313,6	-355,4	313,6	355,4	-0,2	-0,1
K _{Alhy} AINC ₃₀₀	-508,8	-508,5	-36,3	-75,0	472,6	433,5			-272,5	-291,8	272,5	291,8		
H ₂ /K _{Alhy} AINC ₃₀₀	-510,2	-509,8	-34,2	-78,7	476,0	431,2	3,4	-2,3	-272,2	-294,3	272,2	294,3	-2,2	11,0
K _{Ny} AINC ₃₀₀	-576,4	-694,0	-110	-97,2	466,4	596,8			-343,2	-395,6	343,2	395,6		
H ₂ /K _{Ny} AINC ₃₀₀	-572,9	-570,7	-112,8	-164,1	460,0	406,6	2,8	1,3	-342,9	-367,4	342,9	367,4	-3,0	-
K _{Ny} AINC ₃₀₀	-596,0	-604,9	-95,8	-110,2	500,2	494,7			-345,9	-357,6	345,9	357,6		
H ₂ /K _{Ny} AINC ₃₀₀	-596,3	-605,1	-94,8	-111,0	501,4	494,1	1,2	-0,6	-345,6	-358,0	345,6	358,0	-0,1	-
K _d AINC ₃₀₀	-523,3	-524,2	-25,4	-36,6	497,8	487,7			-274,4	-280,4	274,4	280,4		
H ₂ /K _d AINC ₃₀₀	-522,5	-523,4	-24,8	-35,9	497,7	487,4	-0,2	-0,2	-273,6	-279,7	273,6	279,7	-1,1	-1,2
K _{hd} AINC ₃₀₀	-583,2	-646,0	-50,4	-52,0	532,8	594,0			-316,8	-349,0	316,8	349,0		
H ₂ /K _{hd} AINC ₃₀₀	-582,7	-645,3	-46,9	-49,2	535,8	596,1	3,0	2,1	-314,8	-347,2	314,8	347,2	0,0	0,6

Çizelge 4.46 : K ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

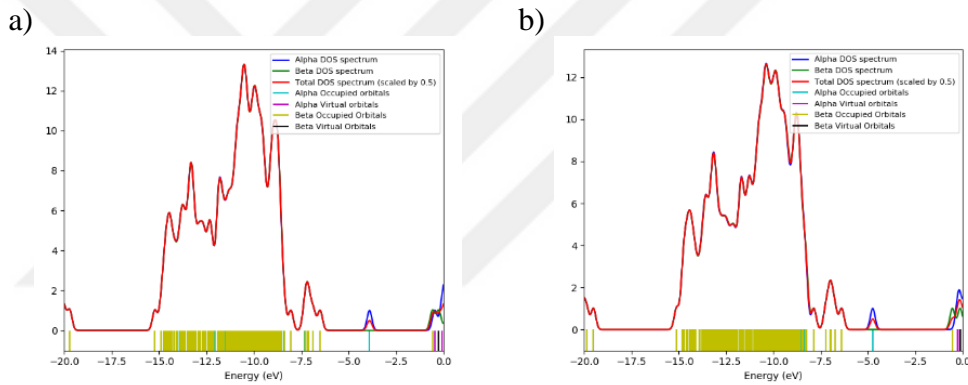
MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
K _{Al} y AINC ₁₈₀	247,1	261,3	-282,2	-294,9	282,2	294,9	161,1	166,4
H ₂ /K _{Al} y AINC ₁₈₀	254,2	268,0	-274,4	-287,8	274,4	287,8	148,1	154,5
K _{Al} hy AINC ₁₈₀	332,6	263,9	-369,7	-428,9	369,7	428,9	205,5	348,5
H ₂ /K _{Al} hy AINC ₁₈₀	332,8	265,1	-370,1	-430,5	370,1	430,5	205,8	349,6
K _{Ny} AINC ₁₈₀	284,0	-	-274,6	-	274,6	-	132,8	-
H ₂ /K _{Ny} AINC ₁₈₀	285,5	-	-274,9	-	274,9	-	132,4	-
K _{Nhy} AINC ₁₈₀	257,0	-	-309,1	-	309,1	-	185,9	-
H ₂ /K _{Nhy} AINC ₁₈₀	258,9	-	-304,3	-	304,3	-	178,8	-
K _d AINC ₁₈₀	294,8	295,9	-288,8	-325,1	288,8	325,1	141,4	178,6
H ₂ /K _d AINC ₁₈₀	295,2	296,0	-288,2	-324,8	288,2	324,8	140,7	178,2
K _{hd} AINC ₁₈₀	166,0	285,8	-210,6	-342,0	210,6	342,0	133,5	204,6
H ₂ /K _{hd} AINC ₁₈₀	217,1	282,3	-241,0	-334,2	241,0	334,2	133,8	197,8
K _{Al} y AINC ₂₄₀	254,3	-	-278,5	-	278,5	-	152,5	-
H ₂ /K _{Al} y AINC ₂₄₀	257,1	-	-274,6	-	274,6	-	146,6	-
K _{Al} hy AINC ₂₄₀	293,4	-	-394,7	-	394,7	-	265,5	-
H ₂ /K _{Al} hy AINC ₂₄₀	292,3	-	-395,1	-	395,1	-	267,0	-
K _{Ny} AINC ₂₄₀	184,8	306,4	-234,5	-401,9	234,5	401,9	148,8	263,6
H ₂ /K _{Ny} AINC ₂₄₀	199,1	305,7	-219,3	-400,0	219,3	400,0	120,8	261,8

Çizelge 4.46 (devam) : K ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
K _{Nhy} AINC ₂₄₀	292,6	271,7	-306,2	-391,0	306,2	391,0	160,3	281,2
H ₂ /K _{Nhy} AINC ₂₄₀	295,9	274,1	-307,5	-395,3	307,5	395,3	159,8	285,1
K _d AINC ₂₄₀	278,8	302,2	-311,9	-366,2	311,9	366,2	174,5	221,9
H ₂ /K _d AINC ₂₄₀	293,9	303,0	-295,7	-364,4	295,7	364,4	148,8	219,1
K _{hd} AINC ₂₄₀	281	296,8	-314,9	-367,2	314,9	367,2	176,4	227,2
H ₂ /K _{hd} AINC ₂₄₀	283,2	299,4	-317,9	-371,6	317,9	371,6	178,5	230,6
K _{Aly} AINC ₃₀₀	279,9	297,7	-311,0	-352,8	311,0	352,8	172,7	209,1
H ₂ /K _{Aly} AINC ₃₀₀	281,5	298,6	-313,6	-355,4	313,6	355,4	174,6	211,5
K _{Alhy} AINC ₃₀₀	236,3	216,7	-272,5	-291,8	272,5	291,8	157,2	196,4
H ₂ /K _{Alhy} AINC ₃₀₀	238	215,6	-272,2	-294,3	272,2	294,3	155,7	200,8
K _{Ny} AINC ₃₀₀	233,2	298,4	-343,2	-395,6	343,2	395,6	252,6	262,2
H ₂ /K _{Ny} AINC ₃₀₀	230	203,3	-342,9	-367,4	342,9	367,4	255,5	332,0
K _{Nhy} AINC ₃₀₀	250,1	247,4	-345,9	-357,6	345,9	357,6	239,1	258,5
H ₂ /K _{Nhy} AINC ₃₀₀	250,7	247,0	-345,6	-358,0	345,6	358,0	238,1	259,4
K _d AINC ₃₀₀	248,9	243,8	-274,4	-280,4	274,4	280,4	151,2	161,2
H ₂ /K _d AINC ₃₀₀	248,8	243,7	-273,6	-279,7	273,6	279,7	150,4	160,4
K _{hd} AINC ₃₀₀	266,4	297,0	-316,8	-349,0	316,8	349,0	188,3	205,0
H ₂ /K _{hd} AINC ₃₀₀	267,9	298,0	-314,8	-347,2	314,8	347,2	184,9	202,3

Adsorpsiyon sonrası yapılarda kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde çok az artış ve azalışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca, elektronegatiflik değerlerinde hafif bir düşüş görülmüştür. Bu değerlerdeki küçük değişimler zayıf hidrojen etkileşimi ile açıklanabilir.

Adsorpsiyondan sonra yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri ile değerlendirildi. Şekil 4.93’de, en yüksek hidrojen etkileşimi gösteren K_{hd} AINC₁₈₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait DOS görselleri verilmektedir. E_g değerindeki azalmanın düşük olmasından dolayı, DOS görüntülerinde değişim görülmektedir. Ayrıca Ekler kısmında Şekil C.4’de, diğer K modifiye edilmiş AINC₁₈₀ yapılar için DOS grafikleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra DOS grafiklerinde belirgin bir değişim olmaması, bu yapıların elektronik sensör özelliğine sahip olmadıklarını desteklemektedir.

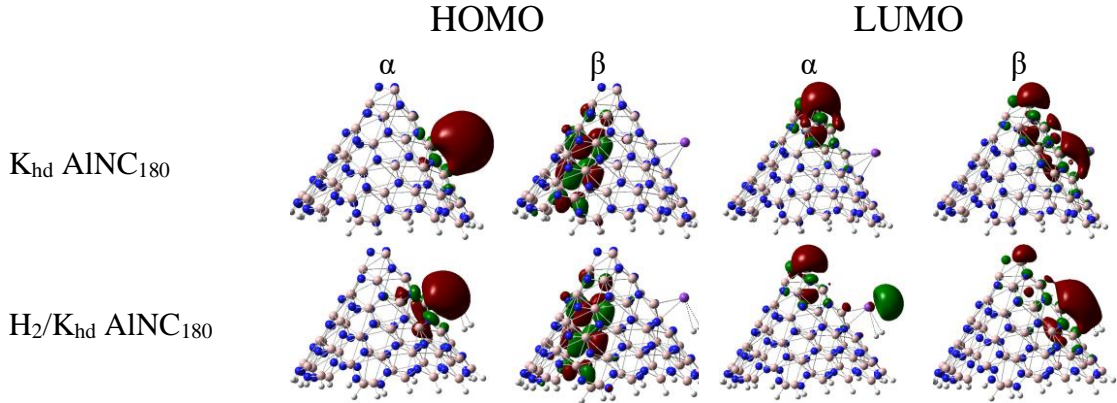


Şekil 4.93 : DOS görüntüleri; a) K_{hd} AINC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_{hd} AINC₁₈₀ yapıları.

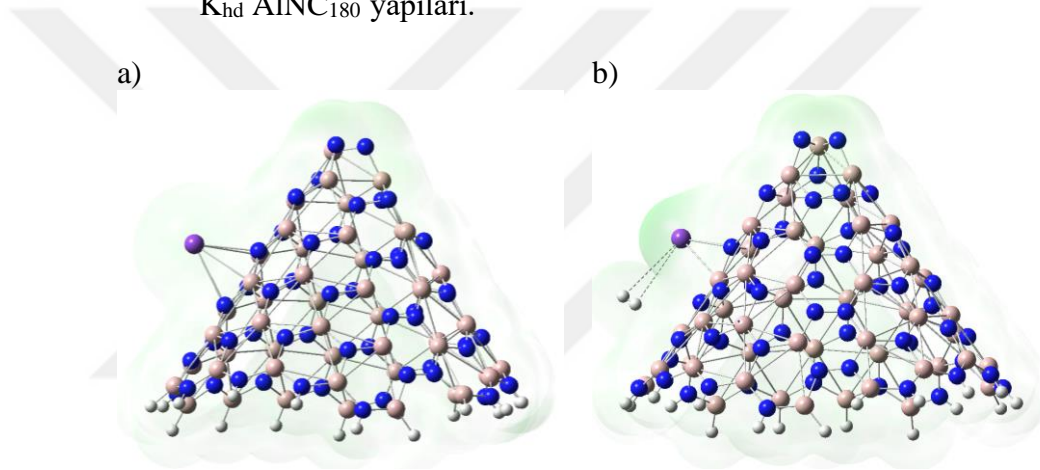
K_{hd} AINC₁₈₀ yapısının optimize ve hidrojen adsorplandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.94’de sunulmaktadır. Adsorpsiyondan sonra, zayıf yük transferi olsa da hidrojen molekülünden nanokoni yapısına doğru yönelim görülmektedir. Ekler kısmında Şekil C.5’de, diğer K modifiye edilmiş AINC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde K_{hd} AINC₁₈₀ yapısına benzer bir trend gözükmemektedir.

Şekil 4.95’de, optimize edilmiş K_{hd} AINC₁₈₀ yapısındaki pozitif bölgeler, K yüklenmiş bölgede görülmektedir. Hidrojen etkileşiminin zayıf olmasından dolayı ESP görüntülerinde, adsorpsiyondan sonra bariz bir değişiklik görülmemektedir. Ekler kısmında Şekil C.6’da diğer K modifiye edilmiş AINC yapılar için ESP görüntüleri

verilmiştir. Bu yapılar üzerinde hidrojen etkileşimi zayıf olduğu için ESP görüntülerinde belirgin bir değişim görülmemektedir.



Şekil 4.94 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) K_{hd} AINC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_{hd} AINC₁₈₀ yapıları.



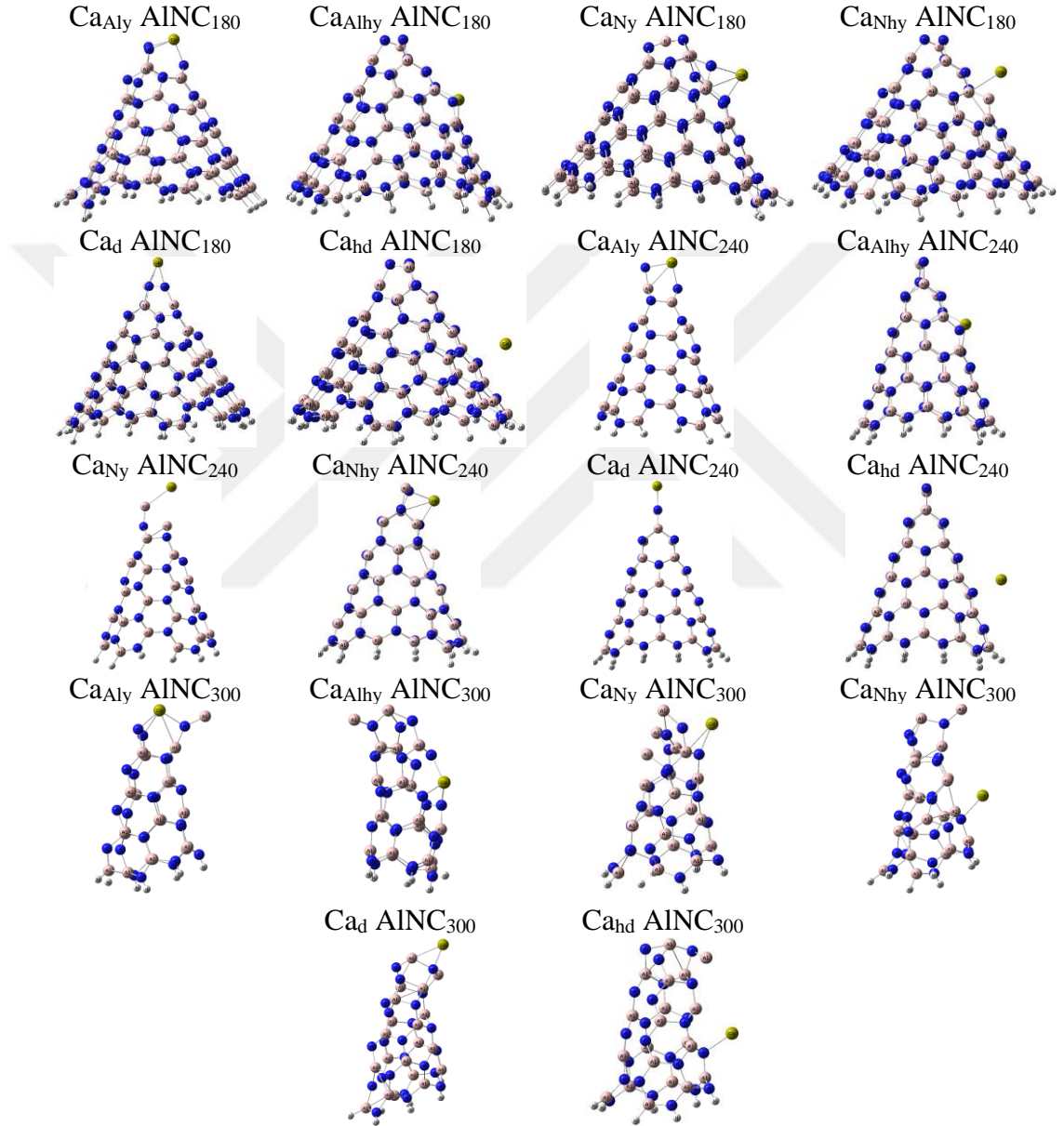
Şekil 4.95 : ESP görüntüleri; a) K_{hd} AINC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış K_{hd} AINC₁₈₀ yapıları.

4.3.3 Kalsiyum atomu ile modifikasyon

AINC₁₈₀, AINC₂₄₀ ve AINC₃₀₀ yapılarının Ca atomu ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyon için AINC yapılarının halka ve tepe kısımları seçilmiştir. Bununla birlikte, AINC yapısında Al ve N atomları bulunduğu için, yükleme modifikasyonu Al ve N atomlarından ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İlk önce, yapıların SPE hesapları yapılarak spin değerleri belirlendi. Daha sonra denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen Ca modifiye edilmiş AINC yapılarının denge geometrileri Şekil 4.96'da gösterilmektedir.

Ca ile modifiye edilmiş optimize AINC yapılarında Ca-N ve Ca-Al bağ uzunlukları, Çizelge 4.47'de sunulmaktadır. Optimize edilen AINC yapılarında, Ca-N bağları 2,29

ila 2,60 Å arasında değişirken, Ca-Al bağları ise 2,82 ila 3,15 Å aralığında ölçülmüştür. Bu değerler, önceki çalışmalarda rapor edilen Ca-N bağ uzunluğu 2,32 Å ile oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir (Esrafilı, 2022). Bu uyum, optimize edilen yapıların kimyasal kararlılığı açısından büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekansları incelendiğinde, negatif frekans değerlerine rastlanmaması, bu yapıların kararlı ve doğru olduğunu teyit etmektedir.



Şekil 4.96 : Ca modifiye edilmiş AINC yapılar.

Ca modifiye edilmiş AINC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.97’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.47’de sunulan adsorpsiyon enerjisi değerleri, Ca modifiye edilmiş AINC yapılarında hidrojen adsorpsiyonunun incelendiği sonuçlardır. Bu değerler, hidrojen

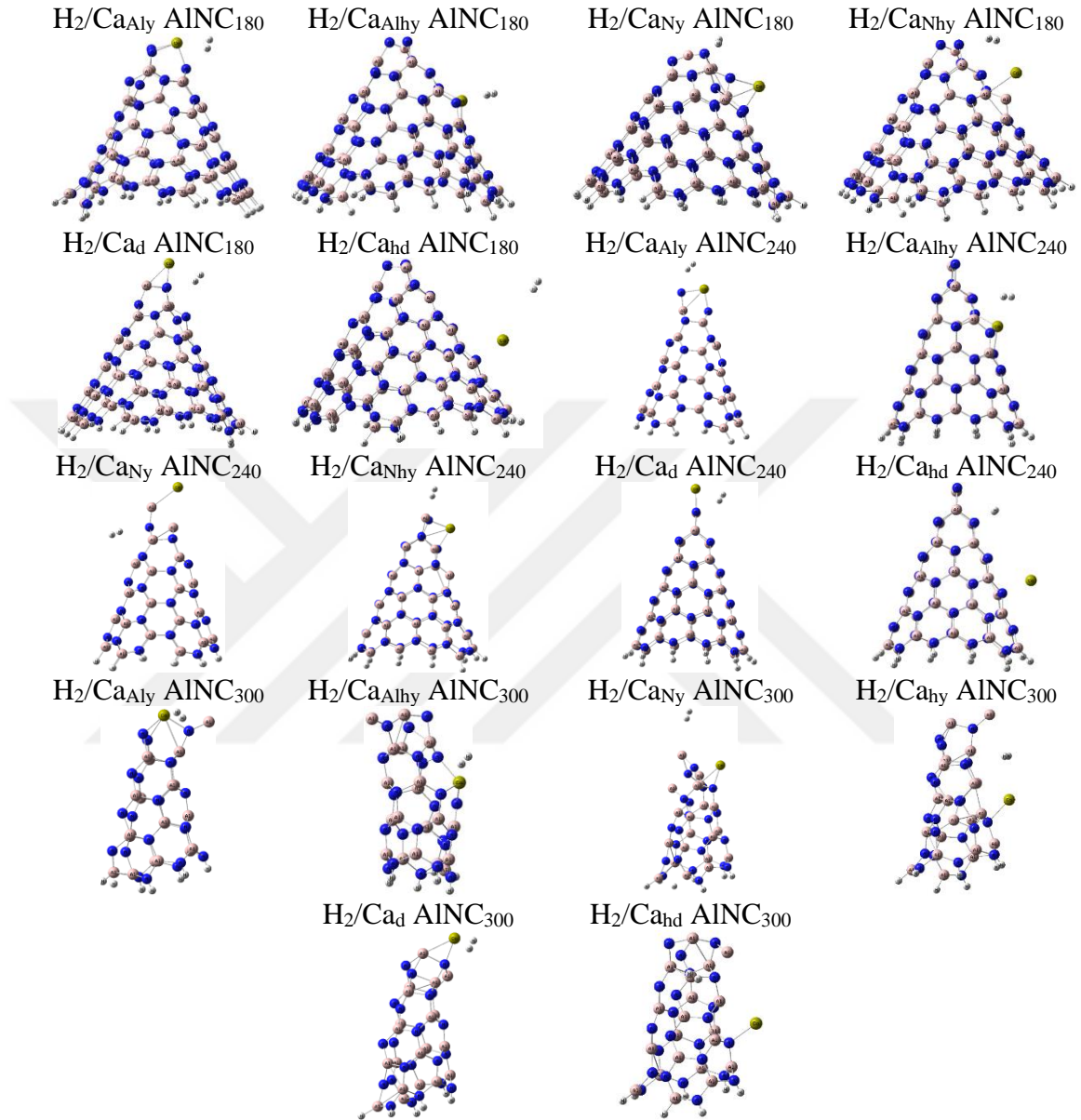
moleküllerinin bu yapılar üzerinde nasıl etkileşime girdiğini anlamamıza yardımcı olmaktadır. Bu sonuçlara göre, Ca modifiye edilmiş AlNC yapıları üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon entalpi değerleri, dört istisna yapı dışında 0,9 kJ/mol'den düşüktür. Bu durum, Ca modifiye edilmiş AlNC yapılarının hidrojen adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir [Perry, 1997]. Ancak, elde edilen entalpi değerleri etkili bir adsorpsiyon ve desorpsiyon için gereken enerji aralığından (-19,3 ile -67,5 kJ/mol) daha yüksektir (Shajahan vd., 2022). Ayrıca, bu yapılar saf AlNC yapılarına kıyasla daha yüksek hidrojen adsorpsiyon enerjisi değerlerine sahiptirler. Bu nedenle, Ca modifiye edilerek AlNC yapısının hidrojen etkileşiminin artmayacağı görülmektedir.

Çizelge 4.47 : Ca ile modifiye edilmiş AlNC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Ca-AlNC	H ₂ /Ca-AlNC	Ca-AlNC	H ₂ /Ca-AlNC					
	Ca-N/Ca-Al	Ca-H	Ca	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG		
Ca _{Al} y AlNC ₁₈₀	2,29, 2,33/-	2,29, 2,33/-	2,61	1,740	1,721	-0,002	-4,8	-7,2	20,0
Ca _{Al} hy AlNC ₁₈₀	2,28, 2,34/-	2,28, 2,35/-	2,72	1,691	1,66	0,006	-3,0	-5,5	20,5
Ca _N y AlNC ₁₈₀	2,51, 2,51/-	2,51, 2,51/-	5,28	0,752	0,725	0,001	0,3	-2,2	22,7
Ca _N hy AlNC ₁₈₀	2,80/3,15	2,79/3,15	3,53	0,736	0,735	0,022	-2,7	-5,2	22,9
Ca _d AlNC ₁₈₀	2,33/2,82	2,32/2,82	2,85	1,266	0,937	0,009	-3,5	-6,0	20,6
Ca _{hd} AlNC ₁₈₀	2,66/3,62	2,66/3,62	5,74	0,133	0,002	0,004	4,0	1,5	21,1
Ca _{Al} y AlNC ₂₄₀	2,29, 2,31/-	2,29, 2,31/-	2,59	0,946	0,933	0,003	-4,6	-7,1	19,9
Ca _{Al} hy AlNC ₂₄₀	2,31, 2,42/-	2,31, 2,42/-	2,81	0,960	0,944	-0,001	-8,0	-10,5	18,5
Ca _N y AlNC ₂₄₀	-/3,02	-/3,01	6,69	0,864	0,849	0,004	0,1	-2,5	22,2
Ca _N hy AlNC ₂₄₀	2,37/3,05	2,38/3,06	3,65	0,947	0,946	-0,017	1,7	-0,8	23,4
Ca _d AlNC ₂₄₀	2,23/2,85	2,23/2,85	2,97	0,955	0,942	0,001	2,0	-0,5	23,6
Ca _{hd} AlNC ₂₄₀	2,60/3,50	2,60/3,51	6,18	0,947	0,945	-0,017	-5,2	-7,6	23,5
Ca _{Al} y AlNC ₃₀₀	2,31, 2,36/-	2,31, 2,36/-	2,69	1,727	1,714	0,003	-2,8	-5,3	21,7
Ca _{Al} hy AlNC ₃₀₀	2,33, 2,41/-	2,31, 2,43/-	2,73	1,696	1,682	0,018	-0,5	-2,9	23,8
Ca _N y AlNC ₃₀₀	2,46/3,08	2,46/3,08	5,28	0,966	0,967	-0,003	6,0	3,5	20,4
Ca _N hy AlNC ₃₀₀	2,56/-	2,56/-	3,64	0,744	0,748	0,031	-2,6	-5,1	19,6
Ca _d AlNC ₃₀₀	2,27/2,89	2,29/2,88	2,68	1,226	1,213	0,058	-6,1	-8,6	20,3
Ca _{hd} AlNC ₃₀₀	2,52/-	2,52/-	6,43	0,713	0,703	0,098	-8,8	-11,2	20,3

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra Ca-N/Al bağ uzunluklarında görülen minimal değişimler de, bu yapıların sınırlı bir adsorpsiyon etkileşimine sahip olduğu fikrini desteklemektedir. Ayrıca, yük dağılımlarına bakıldığında, hidrojen moleküllerinin

yükünde çok az değişiklik olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan büyük olması, adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşmeyeceğini göstermektedir.



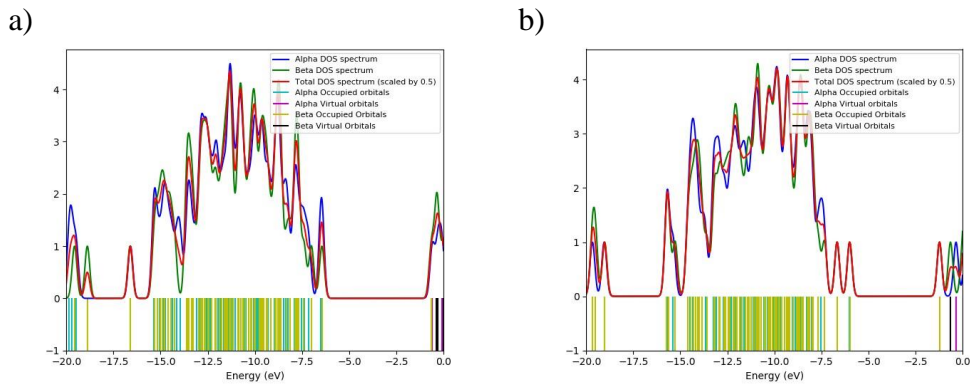
Şekil 4.97 : Hidrojen adsorplanmış Ca modifiye edilmiş AlNC yapılar.

Çizelge 4.48, elektronik ve iş fonksiyonu sensörlerinin özelliklerini gösteren verileri içermektedir. Bu çizelgede, Ca modifiye edilmiş AlNC yapıların optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edildikten sonraki hallerinin E_g değerleri ve E_g değerlerindeki değişimler verildi. Hidrojen molekülü adsorlandıktan sonra, Ca atomunun AlNC₃₀₀ yapısına Al ve N atomu yerine tepeden yüklendiği yapılarda -103,1 ve -160,7 kJ/mol'lük azalmalar gerçekleşmiştir. Bu sonuç, bu yapıların elektronik sensör özelliklerine işaret etmektedir.

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra, Ca atomunun N atomu yerine tepeden yüklendiği AINC₂₄₀ ve AINC₃₀₀ yapılarının %Φ değerlerinde %-6,5 ve %-21,8'lik azalmalar gerçekleşmiştir. Bu değişimler, bu yapıların Φ sensör özelliklerine sahip olduğuna işaret etmektedir.

HOMO-LUMO enerji değerleri kullanarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri hesaplandı ve bu değerler Çizelge 4.49'de listelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası yapılarda kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde artış ve azalışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca, elektronegatiflik değerlerinde hafif bir düşüş görülmüştür. Bu değerlerdeki küçük değişimler zayıf hidrojen etkileşimi ile açıklanabilir.

Adsorpsiyondan sonra yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri ile değerlendirildi. Şekil 4.98'de, en yüksek hidrojen etkileşimi gösteren CaAl_{hy} AINC₃₀₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasına ait DOS görselleri verilmektedir. E_g değerindeki büyük miktarlardaki azalma, moleküler orbitallerde sola doğru kayma olarak görülmektedir. Ayrıca Ekler kısmında Şekil C.7'de diğer Ca modifiye edilmiş AINC yapılar için de DOS grafikleri verilmiştir. CaN_{hy} AINC₃₀₀ yapısındaki E_g değerindeki azalma da orbitallerin sola doğru kayma olarak görülmektedir. Diğer yapılarda ise, hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra DOS grafiklerinde belirgin bir değişim olmaması, bu yapıların elektronik sensör özelliğine sahip olmadıklarını desteklemektedir.



Şekil 4.98 : DOS görüntüleri; a) CaAl_{hy} AINC₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış CaAl_{hy} AINC₃₀₀ yapıları.

CaAl_{hy} AINC₃₀₀ yapısının optimize ve hidrojen adsorlandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.99'da sunulmaktadır.

Çizelge 4.48 : Ca ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _{Al} y AINC ₁₈₀	-598,3	-595,7	-79,0	-78,3	519,3	517,3			-338,7	-337,0	338,7	337,0		
H ₂ /Ca _{Al} y AINC ₁₈₀	-597,8	-595,8	-48,0	-47,2	549,8	548,7	-4,6	-4,6	-322,9	-321,5	322,9	321,5	-2,8	-2,4
Ca _{Al} hy AINC ₁₈₀	-688,1	-688,1	-34,1	-196,3	654,1	491,9			-361,1	-442,2	361,1	442,2		
H ₂ /Ca _{Al} hy AINC ₁₈₀	-687,5	-687,4	-34,0	-196,6	653,4	490,9	-0,1	0,0	-360,7	-442,0	360,7	442,0	0,1	0,4
Ca _N y AINC ₁₈₀	-455,4	-610,5	-7,4	-6,6	448,0	603,9			-231,4	-308,5	231,4	308,5		
H ₂ /Ca _N y AINC ₁₈₀	-454,4	-606,5	-6,5	-5,6	447,9	600,9	-0,4	-0,8	-230,5	-306,1	230,5	306,1	0,1	-
Ca _N hy AINC ₁₈₀	-504,3	-624,0	-56,9	-102,1	447,3	522,0			-280,6	-363,0	280,6	363,0		
H ₂ /Ca _N hy AINC ₁₈₀	-502	-623,4	-47,6	-99,7	454,5	523,7	-2,1	-0,4	-274,8	-361,5	274,8	361,5	-1,6	-
Ca _d AINC ₁₈₀	-548	-	-106,9	-	441,1	-			-327,4	-	327,4	-		
H ₂ /Ca _d AINC ₁₈₀	-544,6	-	-101,7	-	443,0	-	-1,3	-	-323,1	-	323,1	-	-0,2	-0,1
Ca _{hd} AINC ₁₈₀	-500,4	-	-49,3	-	451,1	-			-274,9	-	274,9	-		
H ₂ /Ca _{hd} AINC ₁₈₀	-500,7	-	-49,3	-	451,5	-	0,1	-	-275,0	-	275,0	-	14,5	-2,3
Ca _{Al} y AINC ₂₄₀	-706,9	-656,7	-122,3	-117,5	584,6	539,3			-414,6	-387,1	414,6	387,1		
H ₂ /Ca _{Al} y AINC ₂₄₀	-707,9	-659,5	-100,9	-99,0	607,0	560,5	-2,4	-2,0	-404,4	-379,2	404,4	379,2	-1,4	-
Ca _{Al} hy AINC ₂₄₀	-698,1	-698,0	-102,0	-250,3	596,1	447,7			-400,1	-474,2	400,1	474,2		
H ₂ /Ca _{Al} hy AINC ₂₄₀	-701,0	-700,9	-102,7	-246,9	598,2	454,1	0,4	-0,1	-401,9	-473,9	401,9	-47,9	0,1	-
Ca _N y AINC ₂₄₀	-474,9	-787,9	-37,5	-135,3	437,4	56,6			-256,2	-461,6	256,2	461,6		
H ₂ /Ca _N y AINC ₂₄₀	-476,4	-789,5	-35,5	-133,5	440,9	656,0	-0,1	0,0	-255,9	-461,5	255,9	461,5	-6,5	-0,5

Çizelge 4.48 (devam) : Ca ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _{Nhy} AINC ₂₄₀	-481,8	-734,4	-37,6	-144,1	444,2	590,3					259,7	439,3		
H ₂ /Ca _{Nhy} AINC ₂₄₀	-482,3	-737,8	-39,0	-145,4	443,2	592,4	-1,0	2,1	-259,7	-439,3	260,6	441,6	0,4	0,5
Ca _d AINC ₂₄₀	-594,4	-	-137,7	-	456,7	-					366,1	-		
H ₂ /Ca _d AINC ₂₄₀	-590,6	-	-134,6	-	456,0	-	-0,7	-	-366,1	-	362,6	-	-1,0	-
Ca _{hd} AINC ₂₄₀	-492,2	-	-147,5	-	344,7	-					319,8	-		
H ₂ /Ca _{hd} AINC ₂₄₀	-491,3	-	-140,1	-	351,2	-	6,5	-	-319,8	-	315,7	-	-1,3	-
Ca _{Ally} AINC ₃₀₀	-645,3	-649,0	-84,8	-85,7	560,5	563,3					365,1	367,3		
H ₂ /Ca _{Ally} AINC ₃₀₀	-643,7	-648,1	-74,7	-74,6	569,1	573,5	8,6	10,2	-365,1	-367,3	359,2	361,3	-1,6	-1,6
Ca _{Alhy} AINC ₃₀₀	-620,8	-621,9	-56,9	-61,7	563,9	560,2					338,9	348,7		
H ₂ /Ca _{Alhy} AINC ₃₀₀	-579,1	-578,5	-118,2	-118,2	460,9	460,3	-103,1	-99,9	-338,9	-348,7	341,8	348,3	2,9	1,9
Ca _{Ny} AINC ₃₀₀	-550,5	-669,8	-66,9	-88,2	483,7	581,5					308,7	309,0		
H ₂ /Ca _{Ny} AINC ₃₀₀	-550,6	-670,2	-67,3	-88,5	483,2	581,8	-0,4	0,2	-308,7	-309,0	379,0	379,4	0,1	0,1
Ca _{Nhy} AINC ₃₀₀	-490,6	-655,0	-106,6	-113,6	384,1	541,4					298,6	366,0		
H ₂ /Ca _{Nhy} AINC ₃₀₀	-652,9	-491,0	-79,0	-110,3	573,9	380,7	189,8	-160,7	-298,6	-366,0	384,3	300,6	22,6	-21,8
Ca _d AINC ₃₀₀	-550,8	-	-139,3	-	411,5	-					345,0	-		
H ₂ /Ca _d AINC ₃₀₀	-559,5	-	-125,9	-	433,6	-	22,1	-	-345,0	-	342,7	-	-0,7	-
Ca _{hd} AINC ₃₀₀	-576,6	-	-100,1	-	476,4	-					338,3	-		
H ₂ /Ca _{hd} AINC ₃₀₀	-574,0	-	-96,2	-	477,8	-	1,3	-	-338,3	-	335,1	-	-1,0	-

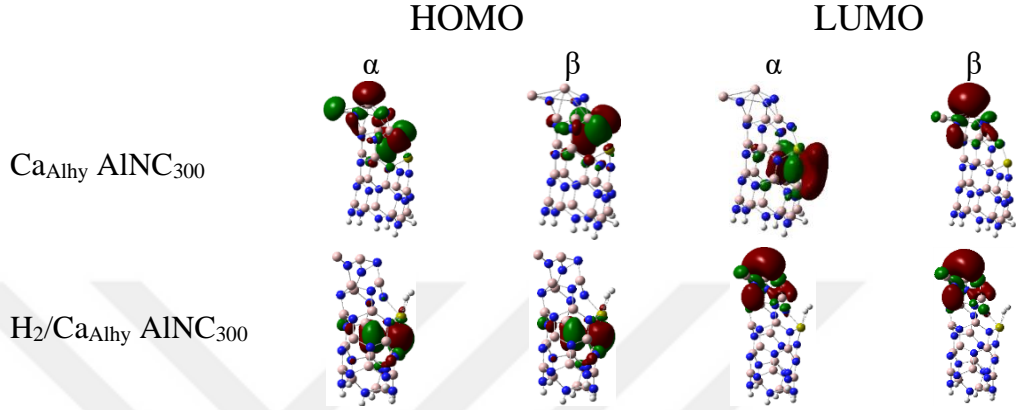
Çizelge 4.49 : Ca ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _{Al} y AINC ₁₈₀	259,6	258,7	-338,7	-337,0	338,7	337,0	220,8	219,5
H ₂ /Ca _{Al} y AINC ₁₈₀	274,9	274,3	-322,9	-321,5	322,9	321,5	189,7	188,4
Ca _{Al} hy AINC ₁₈₀	327,0	245,9	-361,1	-442,2	361,1	442,2	199,4	397,5
H ₂ /Ca _{Al} hy AINC ₁₈₀	326,7	245,4	-360,7	-442,0	360,7	442,0	199,2	398,0
Ca _{Ny} AINC ₁₈₀	224,0	301,9	-231,4	-308,5	231,4	308,5	119,5	157,6
H ₂ /Ca _{Ny} AINC ₁₈₀	224,0	300,4	-230,5	-306,1	230,5	306,1	118,6	155,9
Ca _{Nhy} AINC ₁₈₀	223,7	261,0	-280,6	-363,0	280,6	363,0	176,0	252,5
H ₂ /Ca _{Nhy} AINC ₁₈₀	227,2	261,9	-274,8	-361,5	274,8	361,5	166,2	249,6
Ca _d AINC ₁₈₀	220,5	-	-327,4	-	327,4	-	243,1	-
H ₂ /Ca _d AINC ₁₈₀	221,5	-	-323,1	-	323,1	-	235,7	-
Ca _{hd} AINC ₁₈₀	225,6	-	-274,9	-	274,9	-	167,4	-
H ₂ /Ca _{hd} AINC ₁₈₀	225,7	-	-275,0	-	275,0	-	167,5	-
Ca _{Al} y AINC ₂₄₀	292,3	269,6	-414,6	-387,1	414,6	387,1	294,0	277,9
H ₂ /Ca _{Al} y AINC ₂₄₀	303,5	280,3	-404,4	-379,2	404,4	379,2	269,5	256,6
Ca _{Al} hy AINC ₂₄₀	298,1	223,9	-400,1	-474,2	400,1	474,2	268,5	502,1
H ₂ /Ca _{Al} hy AINC ₂₄₀	299,1	227,0	-401,9	-473,9	401,9	473,9	269,9	494,6
Ca _{Ny} AINC ₂₄₀	218,7	326,3	-256,2	-461,6	256,2	461,6	150,1	326,5
H ₂ /Ca _{Ny} AINC ₂₄₀	220,4	328,0	-255,9	-461,5	255,9	461,5	148,6	324,7

Çizelge 4.49 (devam) : Ca ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

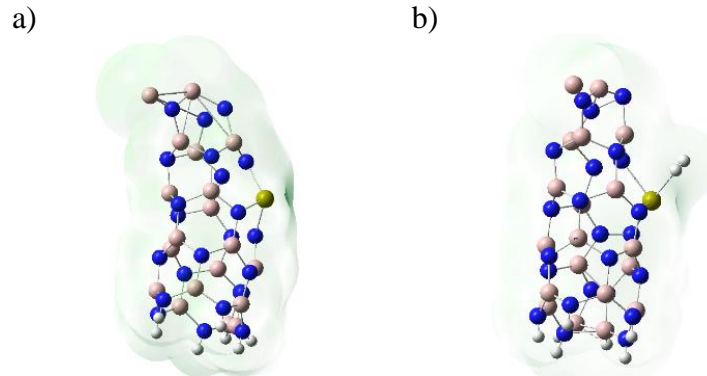
MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ca _{Nhy} AINC ₂₄₀	222,1	295,1	-259,7	-439,3	259,7	439,3	151,8	326,9
H ₂ /Ca _{Nhy} AINC ₂₄₀	221,6	296,2	-260,6	-441,6	260,6	441,6	153,3	329,2
Ca _d AINC ₂₄₀	228,4	-	-366,1	-	366,1	-	293,4	-
H ₂ /Ca _d AINC ₂₄₀	228,0	-	-362,6	-	362,6	-	288,3	-
Ca _{hd} AINC ₂₄₀	172,4	-	-319,8	-	319,8	-	296,7	-
H ₂ /Ca _{hd} AINC ₂₄₀	175,6	-	-315,7	-	315,7	-	283,8	-
Ca _{Ally} AINC ₃₀₀	280,3	281,7	-365,1	-367,3	365,1	367,3	237,8	239,6
H ₂ /Ca _{Ally} AINC ₃₀₀	284,5	286,7	-359,2	-361,3	359,2	361,3	226,7	227,6
Ca _{Alhy} AINC ₃₀₀	282,0	280,1	-338,9	-341,8	338,9	341,8	203,6	208,6
H ₂ /Ca _{Alhy} AINC ₃₀₀	230,4	230,1	-348,7	-348,3	348,7	348,3	263,8	263,6
Ca _{Ny} AINC ₃₀₀	241,8	290,8	-308,7	-379,0	308,7	379,0	197,0	247,0
H ₂ /Ca _{Ny} AINC ₃₀₀	241,6	290,9	-309,0	-379,4	309,0	379,4	197,5	247,4
Ca _{Nhy} AINC ₃₀₀	192,0	270,7	-298,6	-384,3	298,6	384,3	232,2	272,8
H ₂ /Ca _{Nhy} AINC ₃₀₀	286,9	190,3	-366,0	-300,6	366,0	300,6	233,4	237,4
Ca _d AINC ₃₀₀	205,7	-	-345,0	-	345,0	-	289,3	-
H ₂ /Ca _d AINC ₃₀₀	216,8	-	-342,7	-	342,7	-	270,8	-
Ca _{hd} AINC ₃₀₀	238,2	-	-338,3	-	338,3	-	240,3	-
H ₂ /Ca _{hd} AINC ₃₀₀	238,9	-	-335,1	-	335,1	-	235,0	-

Adsorpsiyondan sonra, zayıf yük transferi olsa da hidrojen molekülünden nanokoni yapısına doğru yönelim görülmektedir. Ekler kısmında Şekil C.8’de diğer Ca modifiye edilmiş AINC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde $\text{Ca}_{\text{hd}} \text{AINC}_{300}$ yapısına benzer bir trend gözükmemektedir.



Şekil 4.99 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) $\text{Ca}_{\text{Alhy}} \text{AINC}_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Ca}_{\text{Alhy}} \text{AINC}_{300}$ yapıları.

Şekil 4.100’de, optimize edilmiş $\text{Ca}_{\text{Alhy}} \text{AINC}_{300}$ yapısındaki pozitif bölgeler, Ca yüklenmiş bölgede görülmektedir. Hidrojen etkileşiminin zayıf olmasından dolayı ESP görüntülerinde, adsorpsiyondan sonra bariz bir değişiklik görülmemektedir. Ekler kısmında Şekil C.9’da diğer Ca modifiye edilmiş AINC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Bu yapılar üzerinde hidrojen etkileşimi zayıf olduğu için ESP görüntülerinde belirgin bir değişim görülmemektedir.

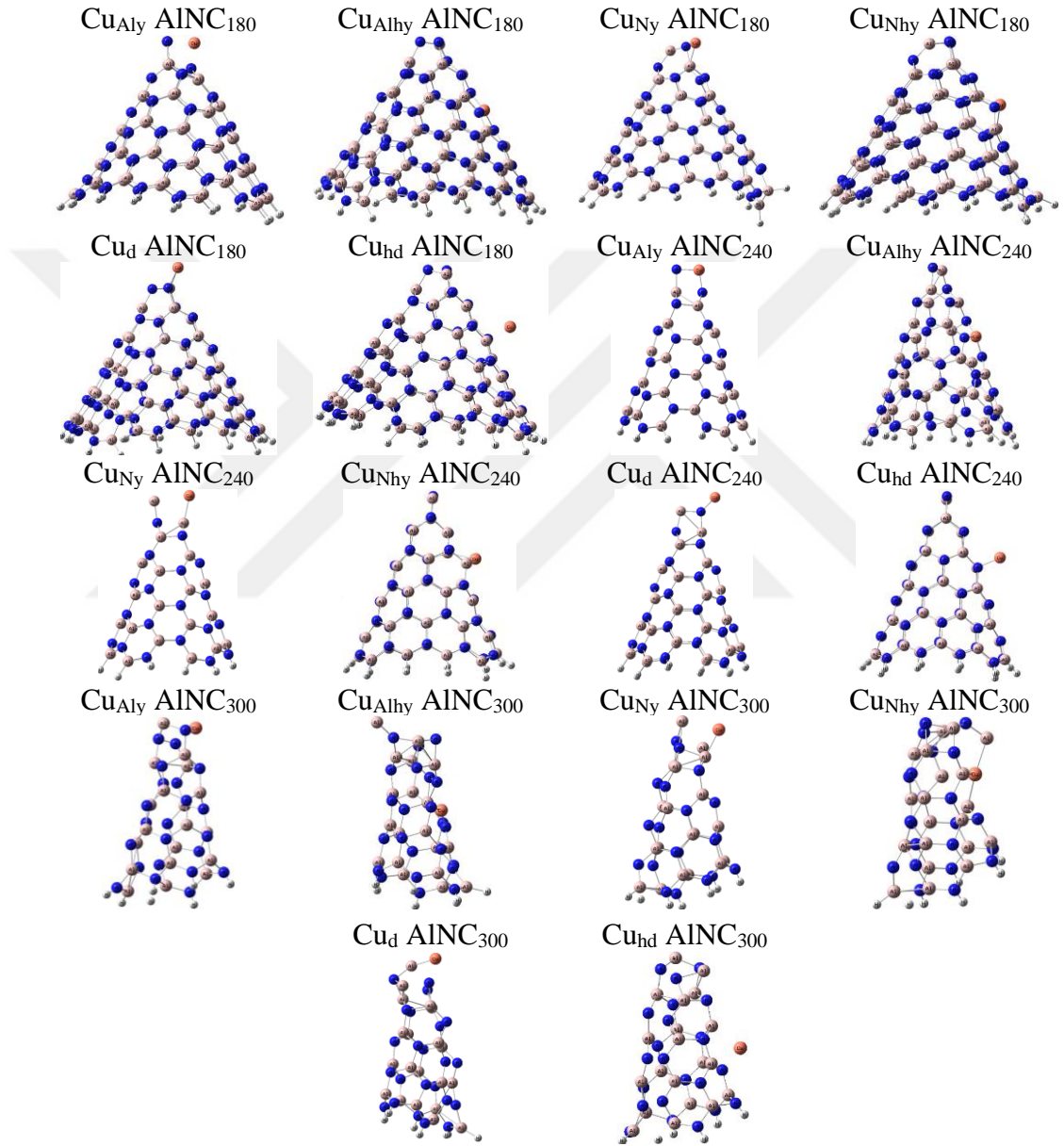


Şekil 4.100 : ESP görüntüleri; a) $\text{Ca}_{\text{Alhy}} \text{AINC}_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Ca}_{\text{Alhy}} \text{AINC}_{300}$ yapıları.

4.3.4 Bakır atomu ile modifikasyon

AINC_{180} , AINC_{240} ve AINC_{300} yapılarının Cu atomu ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyon için AINC

yapılarının halka ve tepe kısımları seçilmiştir. Bununla birlikte, AINC yapısında Al ve N atomları bulunduğu için, yükleme modifikasyonu Al ve N atomlarından ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İlk önce, yapıların SPE hesapları yapılarak spin değerleri belirlendi. Daha sonra denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen Cu modifiye edilmiş AINC yapıların denge geometrileri Şekil 4.101’de gösterilmektedir.



Şekil 4.101 : Cu modifiye edilmiş AINC yapılar.

Cu ile modifiye edilmiş optimize AINC yapılarında Cu-N ve Cu-Al bağ uzunlukları, Çizelge 4.50’de sunulmaktadır. Optimize edilen AINC yapılarında, Cu-N bağları 1,82 ile 2,02 Å arasında değişirken, Cu-Al bağları ise 2,31 ile 2,51 Å aralığında ölçülmüştür. Bu değerler, önceki çalışmalarda rapor edilen Cu-N bağ uzunluğu 1,95

Å ve 2,22 Å değerleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir (Hussain vd., 2020; Rohmann vd., 2016). Bu uyum, optimize edilen yapıların kimyasal kararlılığı açısından büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekansları incelendiğinde, negatif frekans değerlerine rastlanmaması, bu yapıların doğru ve kararlı olduğunu teyit etmektedir.

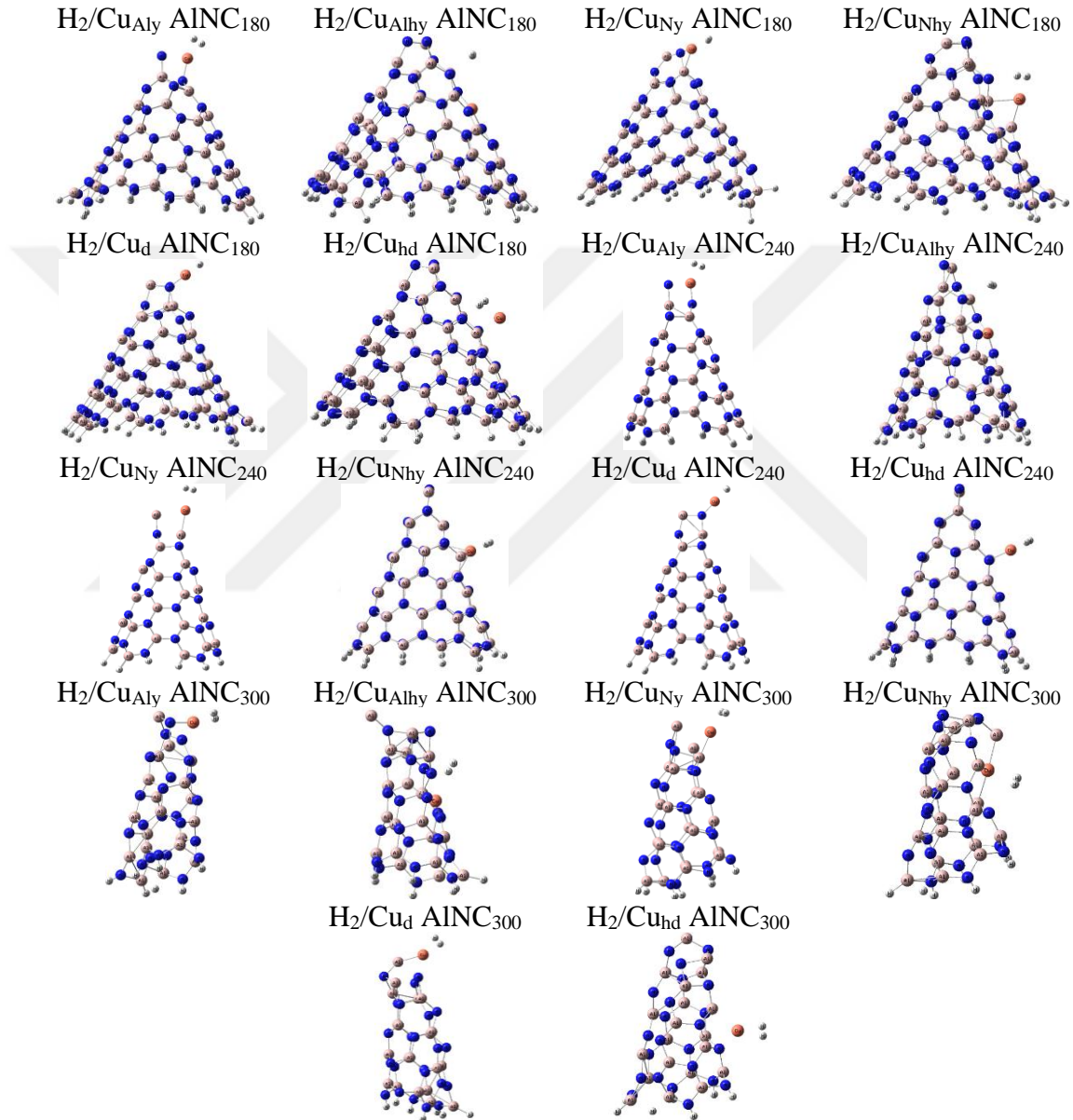
Çizelge 4.50 : Cu ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Cu-AINC		H ₂ /Cu-AINC		Cu-AINC		H ₂		
	Cu-N/Cu-Al	Cu-H	Cu	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG		
Cu _{Al} y AINC ₁₈₀	1,99, 2,21/-	1,98, 2,29/-	1,75	0,761	0,599	0,047	-56,5	-58,9	-28,1
Cu _{Al} hy AINC ₁₈₀	1,82, 1,86/-	1,82, 1,86/-	4,21	0,848	0,849	0,061	-3,1	-5,6	22,5
Cu _N y AINC ₁₈₀	2,02/2,41	2,01/2,48	1,81	0,354	0,166	0,072	-22,5	-25,0	5,7
Cu _N hy AINC ₁₈₀	1,85/2,31	2,42/2,52	1,97	0,128	0,244	0,041	-12,2	-14,1	10,5
Cu _d AINC ₁₈₀	1,92/2,45	1,94/3,22	1,63	0,54	0,64	0,019	-81,2	-84,3	-50,5
Cu _{hd} AINC ₁₈₀	2,06/2,59	2,06/2,59	3,38	0,177	0,172	0,030	-0,8	-3,3	22,1
Cu _{Al} y AINC ₂₄₀	1,89, 2,90/-	1,91, 2,02/-	1,83	0,755	0,612	0,052	-14	-16,5	10,8
Cu _{Al} hy AINC ₂₄₀	1,90, 1,93/-	1,90, 1,93/-	3,96	0,842	0,843	0,079	-5,3	-7,8	22,9
Cu _N y AINC ₂₄₀	-/2,35	-/2,36	2,09	0,133	0,061	0,038	-3,7	-6,2	21,1
Cu _N hy AINC ₂₄₀	/2,35, 2,52	-/2,37, 2,49	1,84	-0,106	-0,549	0,100	-20,8	-23,3	8,8
Cu _d AINC ₂₄₀	1,80/-	1,80/-	1,68	0,666	0,594	0,046	-50,9	-53,4	-21,2
Cu _{hd} AINC ₂₄₀	2,04/2,50	2,01/2,47	1,83	0,303	0,318	0,034	-0,7	-3,2	26
Ca _{Al} y AINC ₃₀₀	1,99, 2,10/-	1,96, 2,27/-	1,75	0,61	0,495	0,054	-56,5	-58,9	-28,1
Cu _{Al} hy AINC ₃₀₀	1,90, 1,95/-	1,91, 1,96/-	2,69	0,481	0,455	0,084	-9,5	-12,1	20,3
Cu _N y AINC ₃₀₀	-/2,38, 2,69	-/2,39, 2,61	1,96	0,12	-0,144	0,072	-22,5	-25	5,7
Cu _N hy AINC ₃₀₀	-/2,42, 2,51	-/2,45, 2,51	2,11	-0,714	-1,067	0,108	-4,6	-7,1	25,3
Cu _d AINC ₃₀₀	2,01/2,35	1,99/2,42	1,77	0,467	0,316	0,045	-23,9	-26,4	5,4
Cu _{hd} AINC ₃₀₀	2,02/2,57	2,02/2,59	1,89	0,445	0,355	0,045	-4,5	-7	21,9

Cu modifiye edilmiş AINC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.102'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.50'de sunulan adsorpsiyon enerjisi değerleri, Cu modifiye edilmiş AINC yapılarında hidrojen adsorpsiyonunun incelendiği sonuçlardır. Bu değerler, hidrojen moleküllerinin bu yapılar üzerinde nasıl etkileşime girdiğini anlamamıza yardımcı olur. Bu sonuçlara göre, Cu modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon entalpi değerleri tüm yapılarda 0,9 kJ/mol'den düşüktür. Bu durum, Cu modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen adsorpsiyon kabiliyetine

sahip olduğunu göstermektedir (Perry, 1997). Tepe üzerinden modifikasyonun halkadaki modifikasyona göre hidrojen etkileşimini daha fazla artırmaktadır. Ayrıca, elde edilen entalpi değerlerinin bazıları, etkili bir adsorpsiyon ve desorpsiyon için gereken enerji (-19,3 ile -67,5 kJ/mol aralığı) değerlerini karşılamaktadır (Shajahan vd., 2022). Özellikle dekore yöntemi ile yapılan modifikasyon işlemi yükleme modifikasyonundan daha etkili olmuştur.



Şekil 4.102 : Hidrojen adsorplanmış Cu modifiye edilmiş AINC yapılar.

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra Cu-N/Al bağ uzunluklarında görülen değişimler de, yüksek hidrojen etkileşimi ile uyumlu gerçekleşmiştir. Ayrıca, yük dağılımlarına bakıldığında, hidrojen moleküllerinin yük miktarları önemli miktarda artmıştır. Yüksek hidrojen etkileşimine sahip olan yapıların adsorpsiyon Gibbs serbest enerji

değerlerinin sıfırdan küçük olması, bu yapılar üzerinde adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.51, elektronik ve iş fonksiyonu sensörlerinin özelliklerini gösteren verileri içermektedir. Bu çizelgede, Cu modifiye edilmiş AINC yapıların optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edildikten sonraki hallerinin E_g değerleri ve E_g değerlerindeki değişimler verildi. Hidrojen molekülü adsorplandıktan sonra, Cu modifiye edilmiş AINNC yapıların E_g değerlerinde ciddi bir düşüş gözlenmemektedir. Bu sonuca göre, Cu modifiye edilmiş AINC yapıların elektronik sensör özelliği çok zayıftır. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra, Cu_{Al_y} AINC₁₈₀, Cu_d AINC₁₈₀ ve Cu_d AINC₂₄₀ % Φ değerlerinde %-10,1, %-8,2 ve %-6,1'lik azalmalar gerçekleşmiştir. Bu değişimler, bu yapıların Φ sensör özelliklerine sahip olduğuna işaret etmektedir.

HOMO-LUMO enerji değerleri kullanarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri hesaplandı ve bu değerler Çizelge 4.52'de listelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası yapıların kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde, hidrojen etkileşimi ile uyumlu olarak artışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca, elektronegatiflik değerlerinde de düşüşler görülmektedir.

Adsorpsiyon sonrası yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri kullanılarak incelendi. Şekil 4.103'te, en fazla hidrojen etkileşimi gösteren Cu_d AINC₁₈₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki DOS görüntüleri verilmiştir. Elektronik sensör özelliği zayıf olduğu için, adsorpsiyondan sonra DOS görüntülerinde çok az değişiklik gözlenmiştir. Ayrıca, Ekler kısmında Şekil C.10'da diğer Cu ile modifiye edilmiş AINC yapıları için de DOS grafikleri sunulmuştur. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonu sonrasında DOS grafiklerinde belirgin bir değişiklik olmaması, bu yapıların elektronik sensör özelliklerine sahip olmadığını göstermektedir.

Cu_d AINC₁₈₀ yapısının optimize ve hidrojen adsorplandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.104'de sunulmaktadır. Adsorpsiyondan sonra gerçekleşen yük transferi ile hidrojen molekülünden nanokoni yapısına doğru yönelim belirgin bir şekilde görülmektedir. Ekler kısmında Şekil C.11'de diğer Cu modifiye edilmiş AINC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir.

Çizelge 4.51 : Cu ile modifiye edilmiş AlNC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _{Al} y AlNC ₁₈₀	-573,2	-	-71,1	-	502,1	-			-322,2		322,2	-		
H ₂ /Cu _{Al} y AlNC ₁₈₀	-564,0	-	-15,4	-	548,6	-	46,4	-	-289,7	-	289,7	-	-10,1	-
Cu _{Al} hy AlNC ₁₈₀	-627,8	-	-240,3	-	387,6	-			-434,0	-	434,0	-		
H ₂ /Cu _{Al} hy AlNC ₁₈₀	-626,1	-	-237,1	-	389,0	-	1,5	-	-431,6	-	431,6	-	-0,6	-
Cu _N y AlNC ₁₈₀	-639,2	-	-96,8	-	542,4	-			-368,0	-	368,0	-		
H ₂ /Cu _N y AlNC ₁₈₀	-638,4	-	-76,8	-	561,5	-	19,1	-	-357,6	-	357,6	-	-2,8	-
Cu _N hy AlNC ₁₈₀	-642,1	-	-46,3	-	595,9	-			-344,2	-	344,2	-		
H ₂ /Cu _N hy AlNC ₁₈₀	-636,2	-	-38,3	-	597,9	-	2,1	-	-337,2	-	337,2	-	-2,0	-
Cu _d AlNC ₁₈₀	-622,7	-622,7	-46,3	-113,7	576,4	509,1			-334,5	-	334,5	368,2		
H ₂ /Cu _d AlNC ₁₈₀	-620,1	-620,2	5,6	-78,2	625,7	542,0	-1,3	-	-307,3	-349,2	307,3	349,2	-8,2	-5,2
Cu _{hd} AlNC ₁₈₀	-557,3	-632,5	-43,3	-64,5	514,0	568,0			-300,3	-348,5	300,3	348,5		
H ₂ /Cu _{hd} AlNC ₁₈₀	-555,8	-632,1	-42,5	-60,8	513,3	571,3	0,1	-	-299,2	-346,4	299,2	346,4	-0,4	-0,6
Cu _{Al} y AlNC ₂₄₀	-800,1	-801,3	-44,6	-111,2	755,6	690,1			-422,3	-456,2	422,3	456,2		
H ₂ /Cu _{Al} y AlNC ₂₄₀	-790,0	-791,0	-30,5	-88,5	759,5	702,5	3,9	12,3	-410,2	-439,8	410,2	439,8	-2,9	-3,6
Cu _{Al} hy AlNC ₂₄₀	-745,7	-742,5	-138,4	-232,4	607,3	510,1			-442,1	-487,5	442,1	487,5		
H ₂ /Cu _{Al} hy AlNC ₂₄₀	-742,6	-739,1	-131,4	-228,8	611,1	510,3	3,8	0,1	-437,0	-483,9	437,0	483,9	-1,1	-0,7
Cu _N y AlNC ₂₄₀	-657,6	-	-45,2	-	612,3	-			-351,4	-	351,4	-		
H ₂ /Cu _N y AlNC ₂₄₀	-644,3	-	-33,3	-	611,0	-	-1,4	-	-338,8	-	338,8	-	-3,6	-

Çizelge 4.51 (devam) : Cu ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _{Nhy} AINC ₂₄₀	-640,8	-	-142,6	-	498,1	-	3,3	-	-391,7	-	391,7	-	-0,1	-
H ₂ /Cu _{Nhy} AINC ₂₄₀	-641,9	-	-140,5	-	501,4	-			-391,2	-	391,2	-		
Cu _d AINC ₂₄₀	-669,8	-741,3	-60,6	-116,3	609,2	625,0	34,8	11,9	-365,2	-428,8	365,2	428,8	-6,1	-0,6
H ₂ /Cu _d AINC ₂₄₀	-665,0	-744,7	-21,0	-107,8	644,0	636,9			-343,0	-426,2	343,0	426,2		
Cu _{hd} AINC ₂₄₀	-573,8	-750,1	-141,6	-143,9	432,2	606,2	1,8	-1,3	-357,7	-447,0	357,7	447,0	-1,2	-1,2
H ₂ /Cu _{hd} AINC ₂₄₀	-570,4	-744,1	-136,3	-139,2	434,0	604,9			-353,4	-441,6	353,4	441,6		
Cu _{Ally} AINC ₃₀₀	-658,6	-685,6	-32,1	-110,3	626,5	575,3	1,8	13,3	-345,3	-398,0	345,3	398,0	-1,9	-0,8
H ₂ /Cu _{Ally} AINC ₃₀₀	-652,9	-689,2	-24,6	-100,5	628,3	588,6			-338,7	-394,8	338,7	394,8		
Cu _{Alhy} AINC ₃₀₀	-723,7	-723,9	-74,9	-97,9	648,8	626,1	11,2	-10,6	-399,3	-410,9	399,3	410,9	-2,8	-0,1
H ₂ /Cu _{Alhy} AINC ₃₀₀	-718,0	-718,2	-58,0	-102,7	660,0	615,4			-388,0	-410,4	388,0	410,4		
Cu _{Ny} AINC ₃₀₀	-602,2	-	-76,0	-	526,2	-	3,4	-	-339,1	-	339,1	-	-2,6	-
H ₂ /Cu _{Ny} AINC ₃₀₀	-595,0	-	-65,4	-	529,6	-			-330,2	-	330,2	-		
Cu _{Nhy} AINC ₃₀₀	-602,9	-	-69,4	-	533,4	-	20,2	-	-336,2	-	336,2	-	-1,6	-
H ₂ /Cu _{Nhy} AINC ₃₀₀	-607,8	-	-54,1	-	553,6	-			-330,9	-	330,9	-		
Cu _d AINC ₃₀₀	-628,2	-670,6	-63,1	-80,2	565,1	590,4	2,1	0,6	-345,7	-375,4	345,7	375,4	-1,1	-0,6
H ₂ /Cu _d AINC ₃₀₀	-625,6	-668,7	-58,4	-77,7	567,2	591,0			-342,0	-373,2	342,0	373,2		
Cu _{hd} AINC ₃₀₀	-630,9	-626,5	-92,1	-138,2	538,8	488,3	-1,4	3,2	-361,5	-382,3	361,5	382,3	-2,6	-2,2
H ₂ /Cu _{hd} AINC ₃₀₀	-620,9	-616,6	-83,5	-131,5	537,4	485,1			-352,2	-374,0	352,2	374,0		

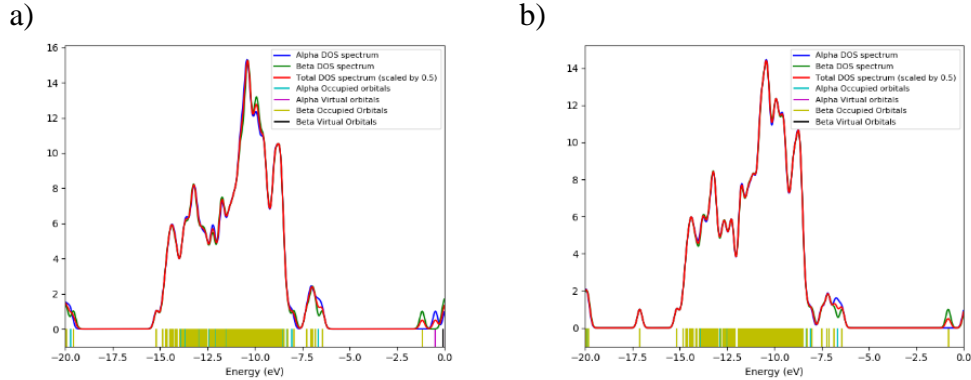
Çizelge 4.52 : Cu ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _{Al} y AINC ₁₈₀	251,1	-	-322,2	-	322,2	-	206,7	-
H ₂ /Cu _{Al} y AINC ₁₈₀	274,3	-	-289,7	-	289,7	-	153,0	-
Cu _{Al} hy AINC ₁₈₀	193,8	-	-434,0	-	434,0	-	486,1	-
H ₂ /Cu _{Al} hy AINC ₁₈₀	194,5	-	-431,6	-	431,6	-	478,8	-
Cu _N y AINC ₁₈₀	271,2	-	-368,0	-	368,0	-	249,6	-
H ₂ /Cu _N y AINC ₁₈₀	280,8	-	-357,6	-	357,6	-	227,7	-
Cu _N hy AINC ₁₈₀	297,9	-	-344,2	-	344,2	-	198,8	-
H ₂ /Cu _N hy AINC ₁₈₀	299,0	-	-337,2	-	337,2	-	190,2	-
Cu _d AINC ₁₈₀	288,2	254,5	-334,5	-368,2	334,5	368,2	194,2	266,3
H ₂ /Cu _d AINC ₁₈₀	312,9	271,0	-307,3	-349,2	307,3	349,2	150,9	225,0
Cu _{hd} AINC ₁₈₀	257,0	284,0	-300,3	-348,5	300,3	348,5	175,4	213,8
H ₂ /Cu _{hd} AINC ₁₈₀	256,7	285,7	-299,2	-346,4	299,2	346,4	174,4	210,1
Cu _{Al} y AINC ₂₄₀	377,8	345,1	-422,3	-456,2	422,3	456,2	236,1	301,6
H ₂ /Cu _{Al} y AINC ₂₄₀	379,8	351,2	-410,2	-439,8	410,2	439,8	221,6	275,3
Cu _{Al} hy AINC ₂₄₀	303,7	255,1	-442,1	-487,5	442,1	487,5	321,8	465,8
H ₂ /Cu _{Al} hy AINC ₂₄₀	305,6	255,1	-437,0	-483,9	437,0	483,9	312,5	458,9
Cu _N y AINC ₂₄₀	306,2	-	-351,4	-	351,4	-	201,7	-
H ₂ /Cu _N y AINC ₂₄₀	305,5	-	-338,8	-	338,8	-	187,9	-

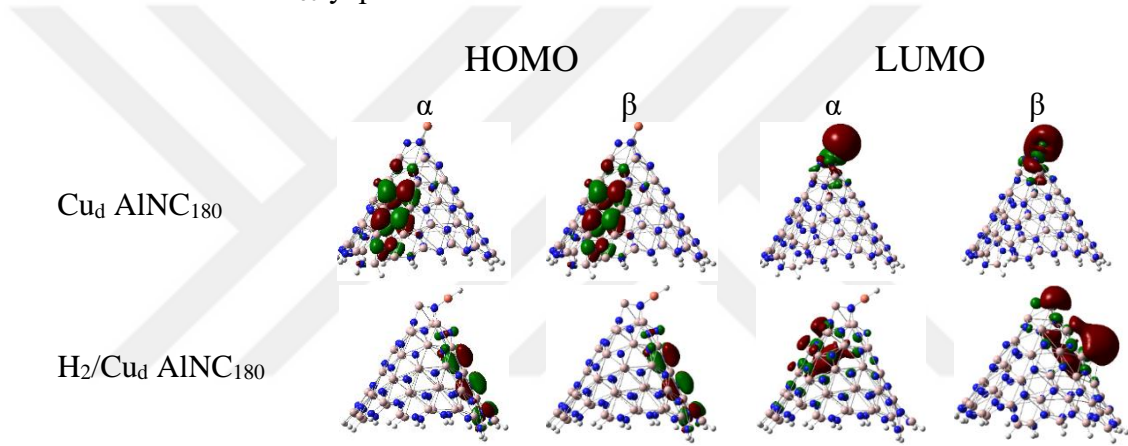
Çizelge 4.52 (devam) : Cu ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Cu _{Nhy} AINC ₂₄₀	249,1	-	-391,7	-	391,7	-	308,0	-
H ₂ /Cu _{Nhy} AINC ₂₄₀	250,7	-	-391,2	-	391,2	-	305,2	-
Cu _d AINC ₂₄₀	304,6	312,5	-365,2	-428,8	365,2	428,8	218,9	294,2
H ₂ /Cu _d AINC ₂₄₀	322,0	318,5	-343,0	-426,2	343,0	426,2	182,7	285,2
Cu _{hd} AINC ₂₄₀	-143,9	303,1	-357,7	-447,0	357,7	447,0	-444,7	329,5
H ₂ /Cu _{hd} AINC ₂₄₀	217,0	302,5	-353,4	-441,6	353,4	441,6	287,7	322,4
Cu _{Al_y} AINC ₃₀₀	313,2	287,7	-345,3	-398,0	345,3	398,0	190,4	275,3
H ₂ /Cu _{Al_y} AINC ₃₀₀	314,2	294,3	-338,7	-394,8	338,7	394,8	182,6	264,9
Cu _{Al_{hy}} AINC ₃₀₀	324,4	313,0	-399,3	-410,9	399,3	410,9	245,7	269,7
H ₂ /Cu _{Al_{hy}} AINC ₃₀₀	330,0	307,7	-388,0	-410,4	388,0	410,4	228,1	273,7
Cu _{Ny} AINC ₃₀₀	263,1	-	-339,1	-	339,1	-	218,6	-
H ₂ /Cu _{Ny} AINC ₃₀₀	264,8	-	-330,2	-	330,2	-	205,9	-
Cu _{Nhy} AINC ₃₀₀	266,7	-	-336,2	-	336,2	-	211,8	-
H ₂ /Cu _{Nhy} AINC ₃₀₀	276,8	-	-330,9	-	330,9	-	197,8	-
Cu _d AINC ₃₀₀	282,5	295,2	-345,7	-375,4	345,7	375,4	211,4	238,6
H ₂ /Cu _d AINC ₃₀₀	283,6	295,5	-342,0	-373,2	342,0	373,2	206,2	235,7
Cu _{hd} AINC ₃₀₀	-143,9	244,2	-361,5	-382,3	361,5	382,3	-454,2	299,3
H ₂ /Cu _{hd} AINC ₃₀₀	268,7	242,6	-352,2	-374,0	352,2	374,0	230,8	288,4

Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde $\text{Cu}_d \text{AlNC}_{180}$ yapısına benzer bir trend gözükmemektedir.



Şekil 4.103 : DOS görüntüleri; a) $\text{Cu}_d \text{AlNC}_{180}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Cu}_d \text{AlNC}_{180}$ yapıları.



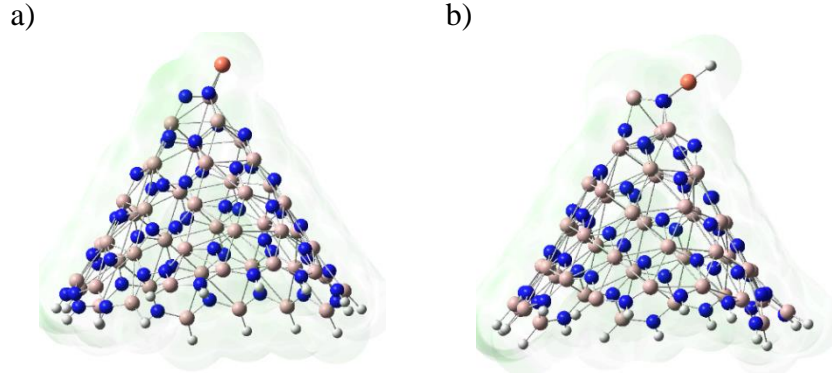
Şekil 4.104 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) $\text{Cu}_d \text{AlNC}_{180}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Cu}_d \text{AlNC}_{180}$ yapıları.

Şekil 4.105’de, optimize edilmiş $\text{Cu}_d \text{AlNC}_{180}$ yapısında adsorpsiyondan önce ve sonraki halleri için ESP görüntüleri bulunmaktadır. Cu modifiye edilmiş AINC yapılarına yüksek hidrojen etkileşimi olmasına rağmen, ESP görüntülerinde bu etkileşim görülememektedir. Ekler kısmında Şekil C.12’de diğer Cu modifiye edilmiş AINC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Bu yapıların ESP görüntülerinde de hidrojen adsorpsiyonundan sonra bir değişim görülmemektedir.

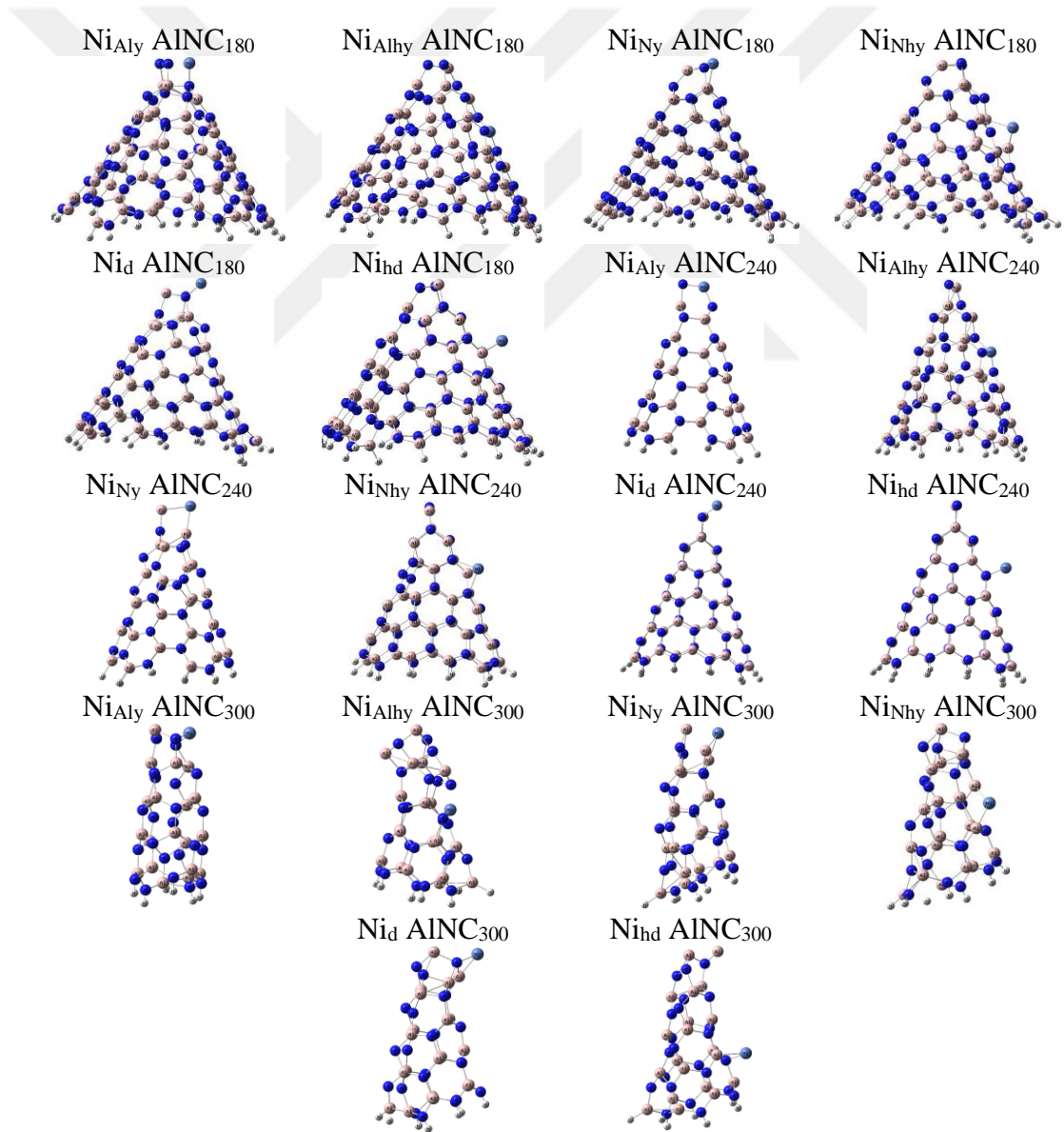
4.3.5 Nikel atomu ile modifikasyon

AlNC_{180} , AlNC_{240} ve AlNC_{300} yapılarının Ni atomu ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyon için AINC yapılarının halka ve tepe kısımları seçilmiştir. Bununla birlikte, AINC yapısında Al ve N atomları bulunduğu için, yükleme modifikasyonu Al ve N atomlarından ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İlk önce, yapıların SPE hesapları yapılarak spin değerleri

belirlendi. Daha sonra denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı.



Şekil 4.105 : ESP görüntüleri; a) $\text{Cu}_d \text{AINC}_{180}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $\text{Cu}_d \text{AINC}_{180}$ yapıları.



Şekil 4.106 : Ni modifiye edilmiş AINC yapılar.

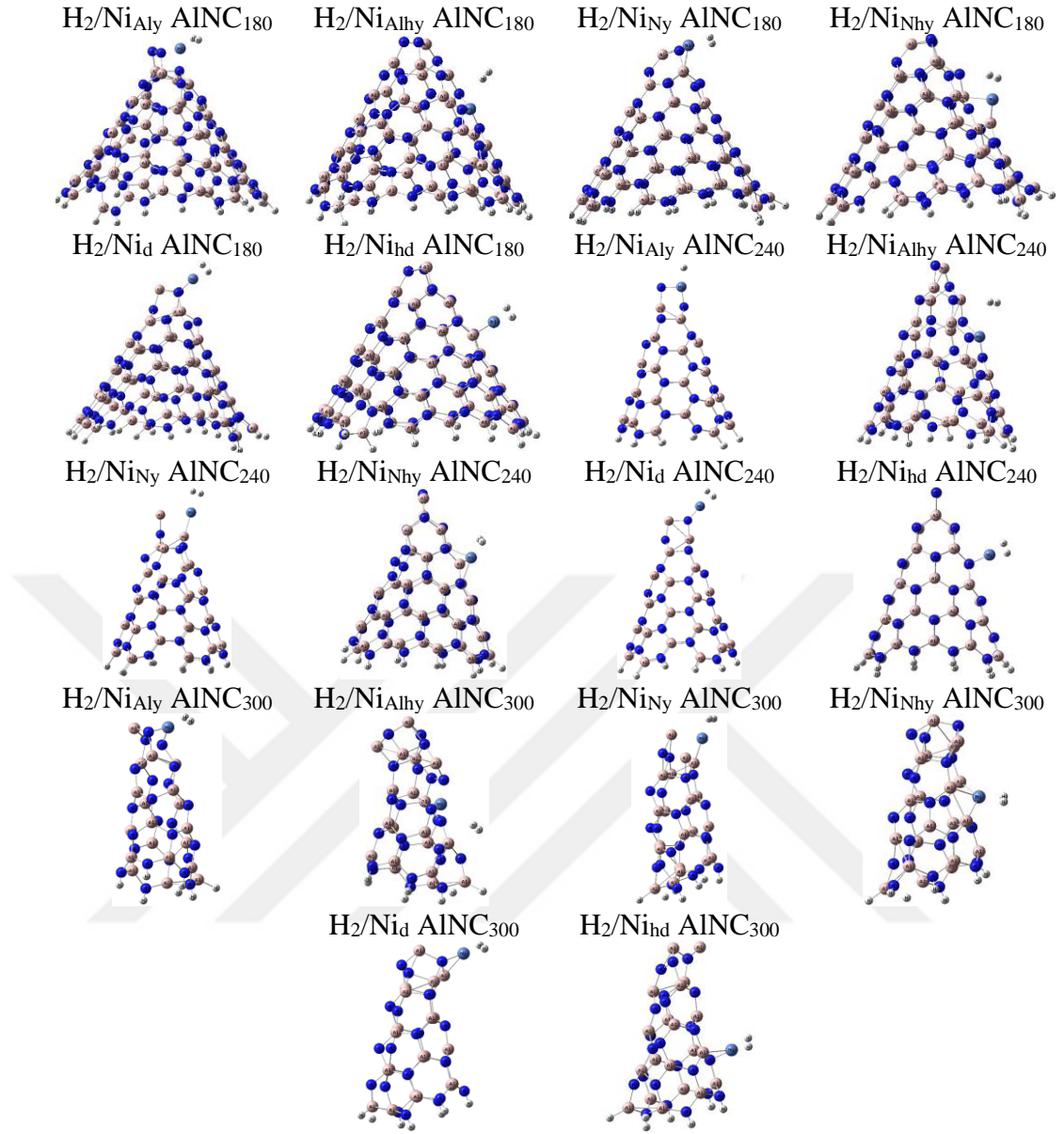
Optimizasyon sonrası elde edilen Ni modifiye edilmiş AINC yapıların denge geometrileri Şekil 4.106'da gösterilmektedir.

Ni ile modifiye edilmiş optimize AINC yapılarında Ni-N ve Ni-Al bağ uzunlukları, Çizelge 4.53'de sunulmaktadır. Optimize edilen AINC yapılarında, Ni-N bağları 1,78 ile 2,05 Å arasında değişirken, Ni-Al bağları ise 2,14 ile 2,52 Å aralığında ölçülmüştür. Literatürde, Ni-N ve Ni-Al bağlarının uzunlukları 1.86 Å ve 1.80 Å olarak rapor edilmiştir (Zhou vd., 2017; Song vd., 2017). Ni modifiye edilmiş AINC yapıların bağ uzunluklarının literatür ile uyumu, bu yapıların kararlı olduklarını desteklemektedir. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekansları incelendiğinde, negatif frekans değerlerine rastlanmaması, bu yapıların doğru ve kararlı olduğunu teyit etmektedir.

Çizelge 4.53 : Ni ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e			Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol			
	Ni-AINC	H ₂ /Ni-AINC	Ni-AINC	H ₂ /Ni-AINC	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
Ni _{Al} y AINC ₁₈₀	1,95, 2,01/-	2,03, 2,03/-	1,71	0,680	0,544	0,061	-29,5	-31,9	2,9
Ni _{Al} hy AINC ₁₈₀	1,82, 1,88/-	1,82, 1,88/-	2,96	0,927	0,920	0,008	0,1	-2,4	23,4
Ni _N y AINC ₁₈₀	1,92/2,37	1,92/2,40	1,92	0,217	0,032	0,081	-13,4	-15,9	14,3
Ni _N hy AINC ₁₈₀	-/2,35, 2,37	-/2,35, 2,41	2,00	0,215	0,075	0,081	-16,0	-18,5	12,6
Ni _d AINC ₁₈₀	1,93, 1,96/-	1,92, 1,86/-	1,63	0,707	0,539	0,046	-61,9	-64,5	-38,1
Ni _{hd} AINC ₁₈₀	1,82/2,42	1,86/2,43	1,54	0,160	-0,042	0,077	-91,9	-94,3	-61,1
Ni _{Al} y AINC ₂₄₀	1,79, 1,84/-	1,83, 1,84/-	1,82	0,824	0,494	0,071	-52,7	-55,2	-23,6
Ni _{Al} hy AINC ₂₄₀	1,85, 1,94/-	1,85, 1,94/-	3,21	0,940	0,938	0,022	-1,8	-4,3	21,4
Ni _N y AINC ₂₄₀	-/2,41, 2,52	-/2,63, 2,90	1,99	0,135	0,072	0,040	-21,5	-24,0	11,1
Ni _N hy AINC ₂₄₀	-/2,30, 2,34	-/2,33, 2,34	1,68	-0,423	-0,901	0,103	-47,7	-50,1	17,4
Ni _d AINC ₂₄₀	1,78/-	1,79/-	1,66	0,614	0,571	0,035	-60,2	-62,7	-27,5
Ni _{hd} AINC ₂₄₀	1,83/2,34	1,86/2,36	1,54	0,232	0,005	0,080	-93,5	-95,9	-55,9
Ni _{Al} y AINC ₃₀₀	1,79, 1,80/-	1,77, 1,87/-	1,80	0,532	0,406	0,098	-14,7	-17,2	15,1
Ni _{Al} hy AINC ₃₀₀	1,93, 2,05/-	1,92, 2,05/-	2,90	0,408	0,377	0,049	-0,1	-2,6	25,7
Ni _N y AINC ₃₀₀	-/2,43, 2,46	-/2,42, 2,59	1,86	-0,049	-0,293	0,083	-21,0	-23,5	6,4
Ni _N hy AINC ₃₀₀	-/2,14, 2,39	-/2,26, 2,41	1,79	-0,157	-0,641	0,121	-5,6	-8,1	25,1
Ni _d AINC ₃₀₀	1,91/2,33	1,85/2,43	1,63	0,465	0,271	0,064	-47,9	-50,4	-17,7
Ni _{hd} AINC ₃₀₀	1,81/2,50	1,85/2,46	1,54	0,179	-0,031	0,082	-89,6	-92,1	-58,4

Ni modifiye edilmiş AINC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.107'de gösterilmiştir.



Şekil 4.107 : Hidrojen adsorplanmış Ni modifiye edilmiş AlNC yapılar.

Çizelge 4.53'te, Ni ile modifiye edilmiş AlNC yapılarının hidrojen adsorpsiyon enerjileri listelenmiştir. Bu sonuçlara göre, tüm yapılar için Ni ile modifiye edilmiş AlNC yapıları üzerinde hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon entalpi değerleri 0,9 kJ/mol'den daha düşüktür (Perry, 1997). Bu, Ni ile modifiye edilmiş AlNC yapılarının hidrojeni etkili bir şekilde adsorplama yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Ni atomlarının halka dekorasyonu yöntemiyle modifiye edildiği AlNC yapılarında en yüksek hidrojen etkileşimi gözlenmiştir. Ayrıca, elde edilen entalpi değerlerinin bazıları, etkili bir adsorpsiyon ve desorpsiyon için gereken enerji (-19,3 ile -67,5 kJ/mol) aralığını karşılamaktadır (Shajahan vd., 2022). Özellikle dekorasyon yöntemi ile yapılan modifikasyon işlemi, yükleme modifikasyonundan daha etkili olmuştur.

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra Ni-N/Al bağ uzunluklarında görülen değişimler, yüksek hidrojen etkileşimi ile uyumlu bir şekilde gerçekleşmiştir. Ayrıca, yük dağılımlarına bakıldığında, hidrojen moleküllerinin yük miktarlarının önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Yüksek hidrojen etkileşimine sahip olan yapıların adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan daha küçük olması, bu yapılar üzerinde adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.54, elektronik ve iş fonksiyonu sensörlerinin özelliklerini gösteren verileri içermektedir. Bu çizelgede, Cu modifiye edilmiş AINC yapıların optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edildikten sonraki hallerinin E_g değerleri ve E_g değerlerindeki değişimler verildi. Hidrojen molekülü adsorplandıktan sonra, Ni modifiye edilmiş AINNC yapıların E_g değerlerinde önemli miktarlarda düşüşler gözlenmektedir. Özellikle, Ni atomunun halka bölgesindeki yükleme modifikasyonlarında -128,2 ve -93,5 kJ/mol'lük azalma gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar da, Ni modifiye edilmiş AINC yapılarının elektronik sensör özelliği gösterebileceğini ortaya koymaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra, Ni_{Al_y} AINC₂₄₀ ve $Ni_{N_{hy}}$ AINC₃₀₀ yapılarının $\% \Phi$ değerlerinde %-7,3 ve %-8,3'lük azalmalar gerçekleşmiştir. Bu değişimler, bu yapıların Φ sensör özelliklerine sahip olduğuna işaret etmektedir.

HOMO-LUMO enerji değerleri kullanarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri hesaplandı ve bu değerler Çizelge 4.55'de listelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası yapıların kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde, hidrojen etkileşimi ile uyumlu olarak artışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca, elektronegatiflik değerlerinde de düşüşler görülmektedir.

Adsorpsiyon sonrası yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri kullanılarak incelendi. Şekil 4.108'de, elektronik sensör özelliği gösteren $Ni_{N_{hy}}$ AINC₃₀₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki DOS görüntüleri verilmiştir. Bu yapının elektronik sensör kabiliyeti, adsorpsiyondan sonra DOS görüntülerinde sola doğru kayma olarak görülmektedir. Ayrıca, Ekler kısmında Şekil C.13'de diğer Ni ile modifiye edilmiş AINC yapıları için de DOS grafikleri sunulmuştur. $Ni_{Al_{hy}}$ AINC₃₀₀ yapısında da orbitallerde sola doğru kayma görülmektedir. Diğer yapılarda ise, DOS grafiklerinde belirgin bir değişiklik görülmemektedir.

Çizelge 4.54 : Ni ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _{Al_y} AINC ₁₈₀	-619,8	-620,0	-15,2	-18,9	604,5	601,1					317,5	319,4		
H ₂ /Ni _{Al_y} AINC ₁₈₀	-619,3	-619,3	0,5	-0,7	619,8	618,6	15,1	17,5	-309,4	-310,0	309,4	310,0	-2,5	-2,9
Ni _{Al_{hy}} AINC ₁₈₀	-625,7	-625,7	-41,6	206,0	584,1	831,7			-333,6	-209,9	333,6	209,9		
H ₂ /Ni _{Al_{hy}} AINC ₁₈₀	-625,7	-625,7	-40,7	-206,4	585,0	832,0	0,9	0,4	-333,2	-209,6	333,2	209,6	-0,1	-0,1
Ni _{N_y} AINC ₁₈₀	-609,7	-613,9	-73,5	-60,9	536,2	553,0			-341,6	-337,4	341,6	337,4		
H ₂ /Ni _{N_y} AINC ₁₈₀	-609,3	-612,3	-54,7	-43,8	554,5	568,5	18,3	15,6	-332,0	-328,1	332,0	328,1	-2,8	-2,8
Ni _{N_{hy}} AINC ₁₈₀	-633,7	-639,0	-39,8	-39,5	593,9	599,5			-336,8	-339,3	336,8	339,3		
H ₂ /Ni _{N_{hy}} AINC ₁₈₀	-628,9	-632,8	-41,4	-41,1	587,6	591,7	-6,3	-7,8	-335,1	-337,0	335,1	337,0	-0,5	-0,7
Ni _d AINC ₁₈₀	-618,9	-619,0	-18,1	-80,1	600,8	538,8			-318,5	-349,5	318,5	349,5		
H ₂ /Ni _d AINC ₁₈₀	-621,2	-621,3	5,1	-81,1	626,3	540,1	25,5	1,5	-308,1	-351,2	308,1	351,2	-3,3	0,5
Ni _{hd} AINC ₁₈₀	-636,5	-636,5	-12,3	-80,7	624,2	555,8			-324,4	-358,6	324,4	358,6		
H ₂ /Ni _{hd} AINC ₁₈₀	-638,3	-638,3	-3,8	-81,7	634,5	556,6	10,3	0,8	-321,0	-360,0	321,0	360,0	-1,0	0,4
Ni _{Al_y} AINC ₂₄₀	-770,5	-810,2	-120,5	-80,3	650,1	729,9			-445,5	-445,3	445,5	445,3		
H ₂ /Ni _{Al_y} AINC ₂₄₀	-793,2	-796,2	-33,1	-76,9	760,1	719,3	110,1	-10,6	-413,1	-436,5	413,1	436,5	-7,3	-2,0
Ni _{Al_{hy}} AINC ₂₄₀	-736,4	-736,2	-204	-141,1	532,3	595,1			-470,2	-438,7	470,2	438,7		
H ₂ /Ni _{Al_{hy}} AINC ₂₄₀	-735,8	-735,7	-203,2	-139,7	532,6	596,1	0,3	0,9	-469,5	-437,7	469,5	437,7	-0,1	-0,2
Ni _{N_y} AINC ₂₄₀	-625,3	-652,2	-30,6	-81,0	594,7	571,3			-327,9	-366,6	327,9	366,6		
H ₂ /Ni _{N_y} AINC ₂₄₀	-632,5	-632,7	-16,8	-77,9	615,7	554,8	21,0	-16,4	-324,7	-355,3	324,7	355,3	-1,0	-3,1

Çizelge 4.54 (devam) : Ni ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

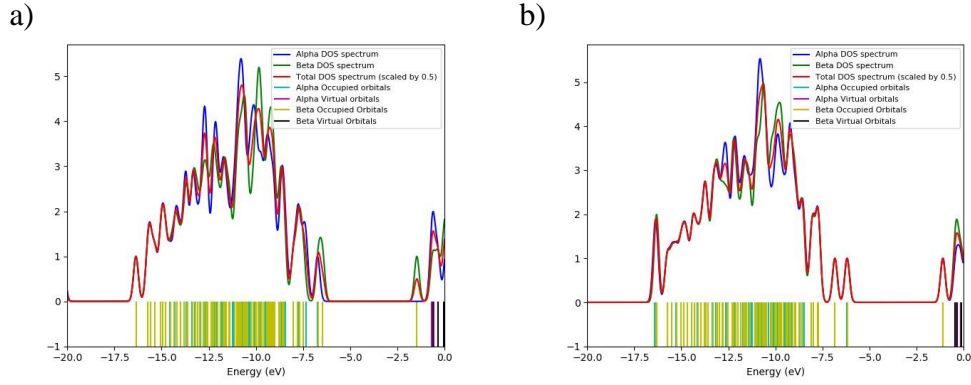
MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		Eg (kJ/mol)		ΔE_g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		% $\Delta\Phi$	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _{Nhy} AINC ₂₄₀	-612,2	-657,9	-147,6	-148,2	464,6	509,7			-379,9	-403,0	379,9	403,0		
H ₂ /Ni _{Nhy} AINC ₂₄₀	-627,7	-659,2	-149,2	-149,2	478,5	510,0	14,0	0,3	-388,4	-404,2	388,4	404,2	2,2	0,3
Ni _d AINC ₂₄₀	-666,5	-750,4	-61,1	-106,1	605,4	644,3			-363,8	-428,3	363,8	428,3		
H ₂ /Ni _d AINC ₂₄₀	-670,5	-760,7	-23,6	-111,5	646,9	649,2	41,5	5,0	-347,0	-436,1	347,0	436,1	-4,6	1,8
Ni _{hd} AINC ₂₄₀	-698,3	-701,4	-43,4	-139,7	654,9	561,7			-370,9	-420,5	370,9	420,5		
H ₂ /Ni _{hd} AINC ₂₄₀	-712,3	-738,8	-40,2	-140,2	672,1	598,6	17,2	36,9	-376,2	-439,5	376,2	439,5	1,5	4,5
Ni _{Al_y} AINC ₃₀₀	-666,6	-681,6	-67,4	-106,8	599,2	574,8			-367,0	-394,2	-360,0	394,2		
H ₂ /Ni _{Al_y} AINC ₃₀₀	-662,6	-673,6	-91,6	-106,4	571,0	567,2	-28,1	-7,6	-377,1	-390,0	377,1	390,0	2,8	-1,1
Ni _{Al_{hy}} AINC ₃₀₀	-689,8	-636,7	-73,8	-149,8	616,0	486,9			-381,8	-393,2	381,8	393,2		
H ₂ /Ni _{Al_{hy}} AINC ₃₀₀	-637,4	-705,2	-149,5	-71,1	487,8	634,1	-128,2	147,2	-393,4	-388,2	393,4	388,2	3,1	-1,3
Ni _{Ny} AINC ₃₀₀	-603,8	-620,9	-77,8	-69,6	525,9	551,2			-340,8	-345,3	340,8	345,3		
H ₂ /Ni _{Ny} AINC ₃₀₀	-596,6	-590,7	-69,6	-67,1	527,0	523,6	1,1	-27,6	-333,1	-328,9	333,1	328,9	-2,3	-4,7
Ni _{Nhy} AINC ₃₀₀	-649,8	-624,4	-64,8	-141,5	585,0	482,9			-357,3	-382,9	357,3	382,9		
H ₂ /Ni _{Nhy} AINC ₃₀₀	-597,4	-596,4	-105,9	-106,2	491,5	490,2	-93,5	7,2	-351,7	-351,3	351,7	351,3	-1,6	-8,3
Ni _d AINC ₃₀₀	-608,7	-675,8	-51,3	-62,5	557,3	613,2			-330,0	-369,1	330,0	369,1		
H ₂ /Ni _d AINC ₃₀₀	-614,7	-686,6	-51,2	-64,2	563,5	622,4	6,2	9,2	-333,0	-375,4	333,0	375,4	0,9	1,7
Ni _{hd} AINC ₃₀₀	-671,8	-696,3	-49,6	-106,8	622,2	589,5			-360,7	-401,5	360,7	401,5		
H ₂ /Ni _{hd} AINC ₃₀₀	-671,4	-698,3	-48,7	-106,2	622,7	592,1	0,4	2,6	-360,1	-402,3	360,1	402,3	-0,2	0,2

Çizelge 4.55 : Ni ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol.

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _{Al} y AINC ₁₈₀	302,3	300,6	-317,5	-319,4	317,5	319,4	166,7	169,7
H ₂ /Ni _{Al} y AINC ₁₈₀	309,9	309,3	-309,4	-310,0	309,4	310,0	154,5	155,4
Ni _{Al} hy AINC ₁₈₀	312,1	277,9	-324,4	-358,6	324,4	358,6	168,6	231,4
H ₂ /Ni _{Al} hy AINC ₁₈₀	317,3	278,3	-321,0	-360,0	321,0	360,0	162,4	232,9
Ni _{Ny} AINC ₁₈₀	268,1	276,5	-341,6	-337,4	341,6	337,4	217,6	205,9
H ₂ /Ni _{Ny} AINC ₁₈₀	277,3	284,3	-332,0	-328,1	332,0	328,1	198,8	189,3
Ni _{Nh} y AINC ₁₈₀	297,0	299,7	-336,8	-339,3	336,8	339,3	191,0	192,0
H ₂ /Ni _{Nh} y AINC ₁₈₀	293,8	295,8	-335,1	-337,0	335,1	337,0	191,2	191,9
Ni _d AINC ₁₈₀	300,4	269,4	-318,5	-349,5	318,5	349,5	168,8	226,8
H ₂ /Ni _d AINC ₁₈₀	313,1	270,1	-308,1	-351,2	308,1	351,2	151,5	228,3
Ni _{hd} AINC ₁₈₀	312,1	277,9	-324,4	-358,6	324,4	358,6	168,6	231,4
H ₂ /Ni _{hd} AINC ₁₈₀	317,3	278,3	-321,0	-360,0	321,0	360,0	162,4	232,9
Ni _{Al} y AINC ₂₄₀	325,0	364,9	-445,5	-445,3	445,5	445,3	305,3	271,6
H ₂ /Ni _{Al} y AINC ₂₄₀	380,1	359,7	-413,1	-436,5	413,1	436,5	224,5	264,9
Ni _{Al} hy AINC ₂₄₀	266,2	297,6	-470,2	-438,7	470,2	438,7	415,3	323,3
H ₂ /Ni _{Al} hy AINC ₂₄₀	266,3	298,0	-469,5	-437,7	469,5	437,7	413,9	321,4
Ni _{Ny} AINC ₂₄₀	297,4	285,6	-327,9	-366,6	327,9	366,6	180,8	235,3
H ₂ /Ni _{Ny} AINC ₂₄₀	307,9	277,4	-324,7	-355,3	324,7	355,3	171,2	227,5

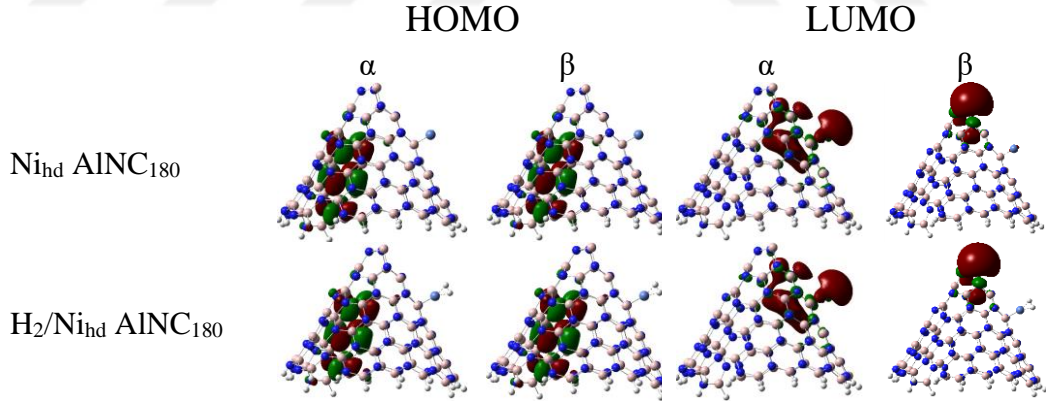
Çizelge 4.55 (devam) : Ni ile modifiye edilmiş AlNC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Ni _{Nhy} AlNC ₂₄₀	232,3	254,9	-379,9	-403,0	379,9	403,0	310,7	318,7
H ₂ /Ni _{Nhy} AlNC ₂₄₀	239,3	255,0	-388,4	-404,2	388,4	404,2	315,3	320,3
Ni _{id} AlNC ₂₄₀	302,7	322,1	-363,8	-428,3	363,8	428,3	218,6	284,7
H ₂ /Ni _{id} AlNC ₂₄₀	323,4	324,6	-347,0	-436,1	347,0	436,1	186,2	292,9
Ni _{hd} AlNC ₂₄₀	327,5	280,9	-370,9	-420,5	370,9	420,5	210,0	314,8
H ₂ /Ni _{hd} AlNC ₂₄₀	336,1	299,3	-376,2	-439,5	376,2	439,5	210,6	322,7
Ni _{Ally} AlNC ₃₀₀	299,6	287,4	-367,0	-394,2	367,0	394,2	224,8	270,3
H ₂ /Ni _{Ally} AlNC ₃₀₀	285,5	283,6	-377,1	-390,0	377,1	390,0	249,1	268,2
Ni _{Alhy} AlNC ₃₀₀	308,0	243,4	-381,8	-393,2	381,8	393,2	236,6	317,6
H ₂ /Ni _{Alhy} AlNC ₃₀₀	243,9	317,0	-393,4	-388,2	393,4	388,2	317,3	237,6
Ni _{Ny} AlNC ₃₀₀	263,0	275,6	-340,8	-345,3	340,8	345,3	220,8	216,2
H ₂ /Ni _{Ny} AlNC ₃₀₀	263,5	261,8	-333,1	-328,9	333,1	328,9	210,6	206,6
Ni _{Nhy} AlNC ₃₀₀	292,5	241,5	-357,3	-382,9	357,3	382,9	218,2	303,6
H ₂ /Ni _{Nhy} AlNC ₃₀₀	245,7	245,1	-351,7	-351,3	351,7	351,3	251,6	251,8
Ni _{id} AlNC ₃₀₀	278,7	306,6	-330,0	-369,1	330,0	369,1	195,4	222,2
H ₂ /Ni _{id} AlNC ₃₀₀	281,8	311,2	-333,0	-375,4	333,0	375,4	196,7	226,5
Ni _{hd} AlNC ₃₀₀	311,1	294,7	-360,7	-401,5	360,7	401,5	209,1	273,5
H ₂ /Ni _{hd} AlNC ₃₀₀	311,3	296,0	-360,1	-402,3	360,1	402,3	208,2	273,3



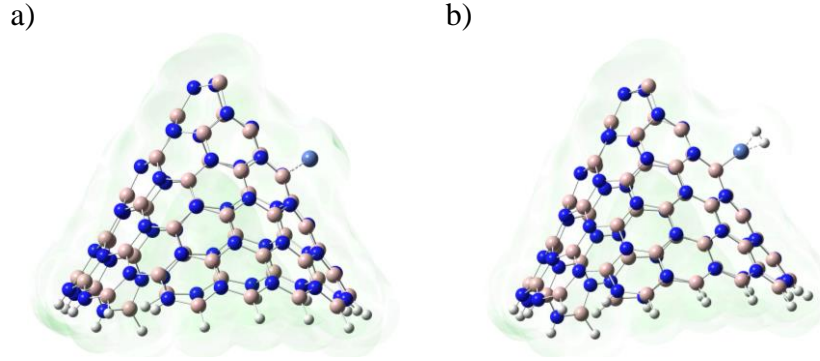
Şekil 4.108 : DOS görüntüleri; a) Ni_{NHy} AINC₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_{NHy} AINC₃₀₀ yapıları.

En yüksek hidrojen etkileşimi gösteren yapılardan biri olan Ni_{hd} AINC₁₈₀ yapısının optimize ve hidrojen adsorlandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.109’da sunulmaktadır. Adsorpsiyondan sonra gerçekleşen yük transferi ile hidrojen molekülünden nanokoni yapısına doğru yönelim belirgin bir şekilde görülmektedir. Ekler kısmında Şekil C.14’de, diğer Ni modifiye edilmiş AINC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde Ni_{hd} AINC₂₄₀ yapısına benzer bir trend gözükmemektedir.



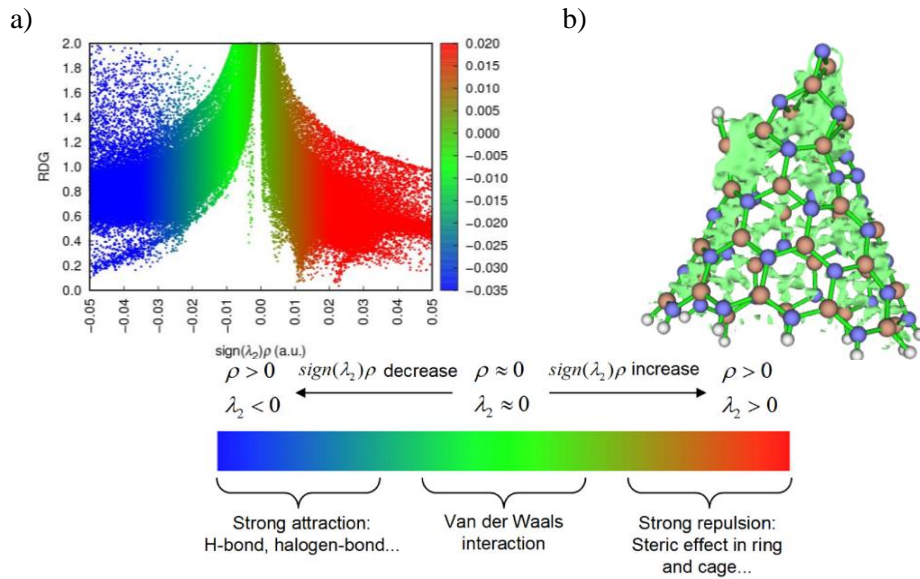
Şekil 4.109 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) Ni_{hd} AINC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_{hd} AINC₁₈₀ yapıları.

Şekil 4.110’da, optimize edilmiş Ni_{hd} AINC₁₈₀ yapısında adsorpsiyondan önce ve sonraki halleri için ESP görüntüleri bulunmaktadır. Ni modifiye edilmiş AINC yapılarına yüksek hidrojen etkileşimi olmasına rağmen, ESP görüntülerinde bu etkileşim görülmemektedir. Ekler kısmında Şekil C.15’de diğer Ni modifiye edilmiş AINC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Bu yapıların ESP görüntülerinde de hidrojen adsorpsiyonundan sonra bir değişim görülmemektedir.



Şekil 4.110 : ESP görüntüleri; a) Ni_{hd} AINC₁₈₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Ni_{hd} AINC₁₈₀ yapıları.

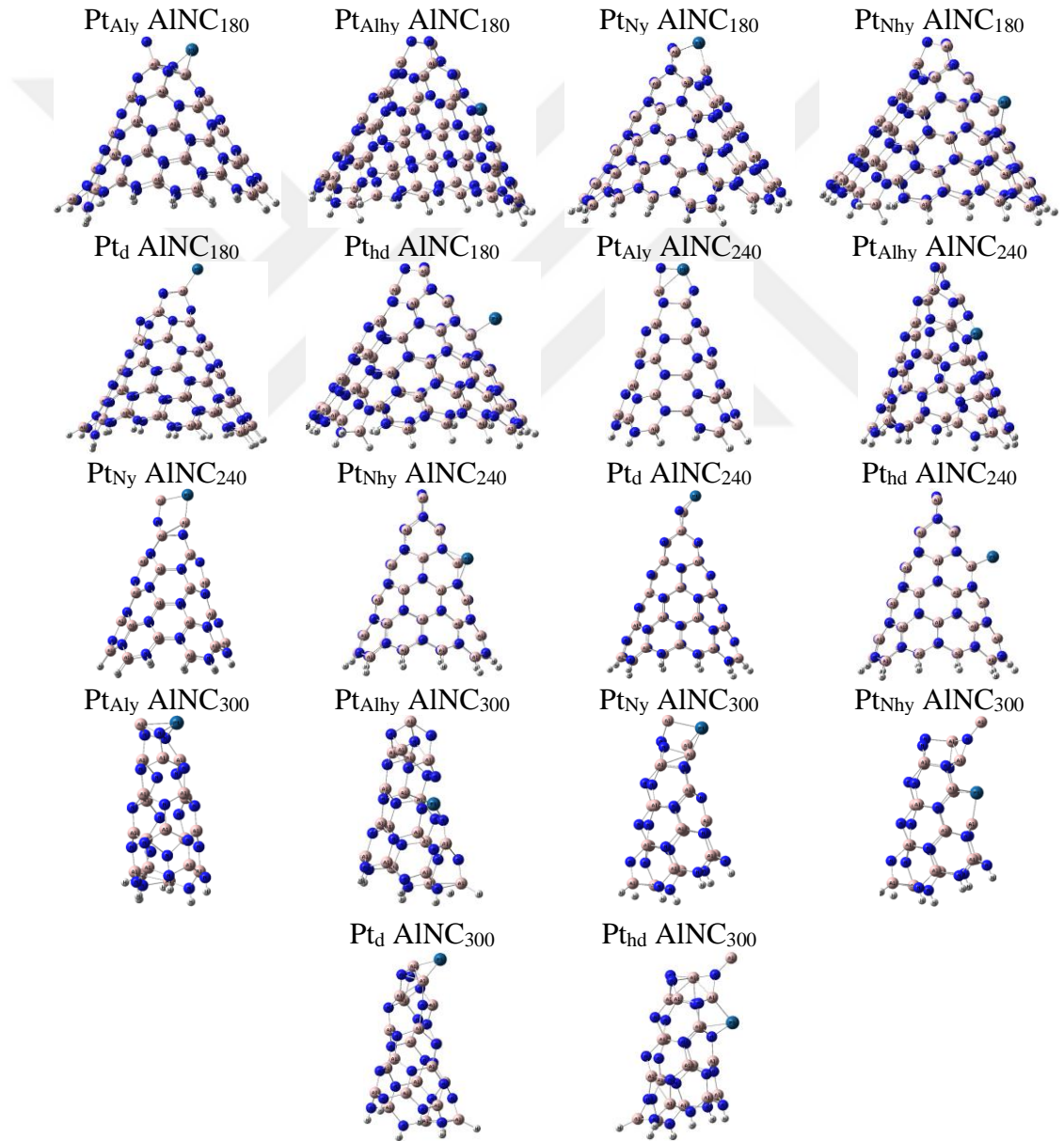
Ni atomunun tepe ve halka üzerinden N atomuna yüklendiğinde yüksek hidrojen etkileşimi elde edilmiştir. Bu sebeple, Ni_{Nhy} AINC₂₄₀ yapısı üzerinde hidrojen adsorpsiyonu için RDG dağılımı ve RDG izo yüzeylerinin grafikleri Şekil 4.111'de gösterilmiştir. Mavi, yeşil ve kırmızı renkler sırasıyla güçlü çekici etkileşimleri, zayıf etkileşimleri ve itici etkileşimleri temsil etmektedir. Ni_{Nhy} AINC₂₄₀ yapısındaki hidrojen etkileşiminin RDG analizi, sıfıra yakın değerleri gösteren yeşil renk ile vdW etkileşimlerinin varlığını ortaya koymuştur. RDG dağılım grafiği ve izoyüzey haritası, hidrojen molekülü ile Ni ile modifiye edilmiş AINC yapıları arasındaki tipik etkileşim modunun vdW tipi etkileşimler yoluyla olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, RDG'nin dağılım grafiği ve izoyüzey haritası, vdW tipi etkileşimlerin hidrojen ve Ni ile modifiye edilmiş AINC yapıları arasındaki baskın etkileşim şekli olduğunu açıklığa kavuşturmuştur.



Şekil 4.111 : Hidrojen adsorplanmış Ni_{Nhy} AINC₂₄₀ yapısı için; a) RDG dağılım grafiği ve b) RDG izoyüzey grafiği.

4.3.6 Platin atomu ile modifikasyon

AINC₁₈₀, AINC₂₄₀ ve AINC₃₀₀ yapılarının Pt atomu ile yükleme ve dekore etme yöntemleri kullanılarak modifikasyonu gerçekleştirildi. Modifikasyon için AINC yapılarının halka ve tepe kısımları seçilmiştir. Bununla birlikte, AINC yapısında Al ve N atomları bulunduğu için, yükleme modifikasyonu Al ve N atomlarından ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İlk önce, yapıların SPE hesapları yapılarak spin değerleri belirlendi. Daha sonra denge geometrilerine ulaşmak için optimizasyon hesapları yapıldı. Optimizasyon sonrası elde edilen Pt modifiye edilmiş AINC yapılarının denge geometrileri Şekil 4.112’de gösterilmektedir.



Şekil 4.112 : Pt modifiye edilmiş AINC yapılar.

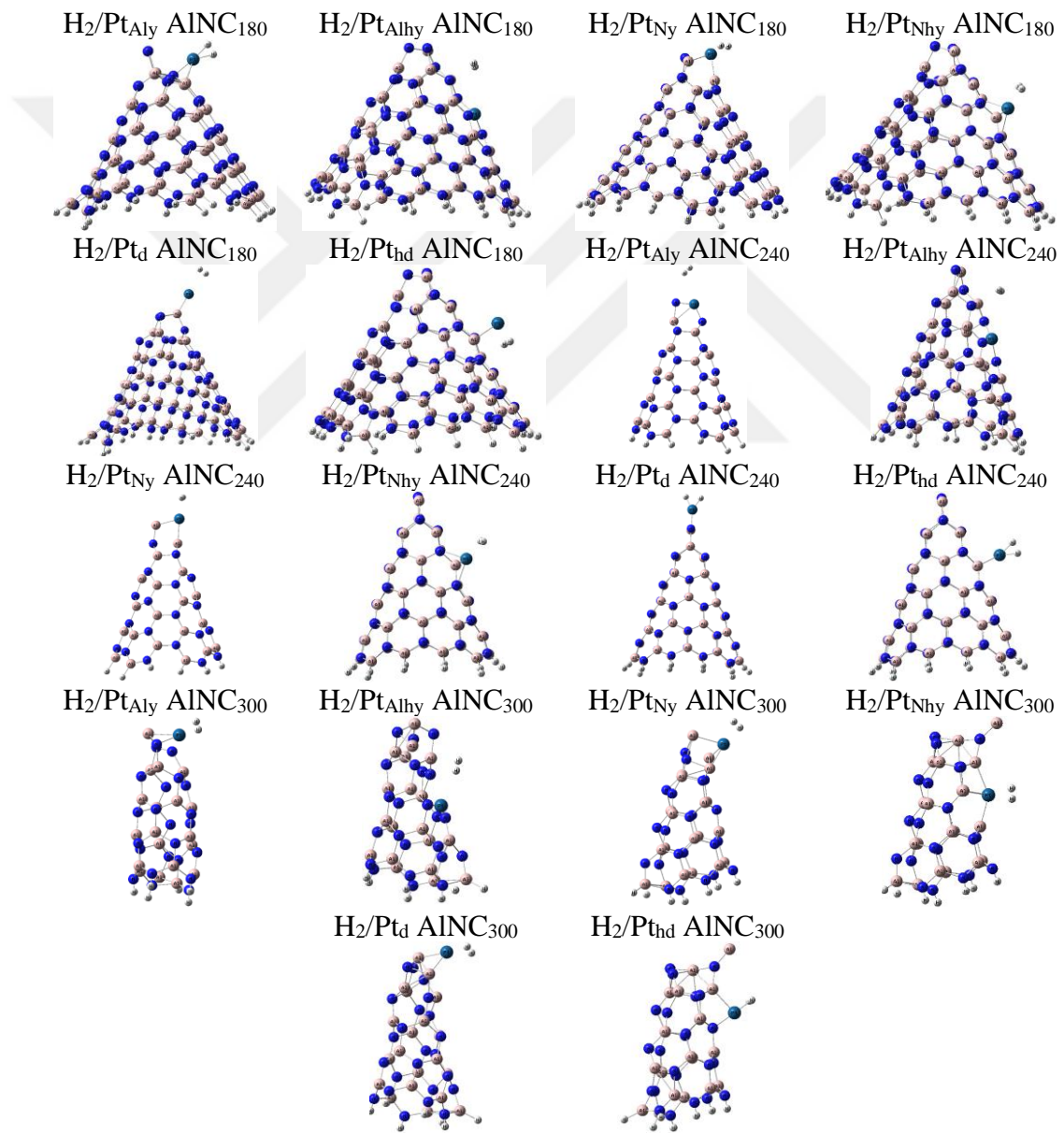
Pt ile modifiye edilmiş optimize AINC yapılarında Pt-N ve Pt-Al bağ uzunlukları, Çizelge 4.56'da sunulmaktadır. Optimize edilen AINC yapılarında, Pt-N bağları 1,95 ile 2,35 Å arasında değişirken, Pt-Al bağları ise 2,29 ile 2,66 Å aralığında ölçülmüştür. Literatürde, Pt-N ve Pt-Al bağlarının uzunlukları 1,96-2,07 Å ve 2,36-2,71 Å olarak rapor edilmiştir (Li vd., 2009; Ganji vd., 2014; Pan ve Wen, 2018). Pt modifiye edilmiş AINC yapıların bağ uzunluklarının literatür ile uyumu, bu yapıların kararlı olduklarını desteklemektedir. Ayrıca, optimize edilen yapıların IR frekansları incelendiğinde, negatif frekans değerlerine rastlanmaması, bu yapıların doğru ve kararlı olduğunu teyit etmektedir.

Çizelge 4.56 : Pt ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonundan önce ve sonra bulunan değerler.

Yapı	Mesafe, Å		NBO Yükler, e				Adsorpsiyon Enerjileri, kJ/mol		
	Pt-AINC	H ₂ /Pt-AINC	Pt-AINC	H ₂ /Pt-AINC	H ₂	ΔE	ΔH	ΔG	
Pt _{Al} y AINC ₁₈₀	2,02/2,54	2,06/2,61	1,65	0,042	-0,175	0,157	-108,7	-111,2	-77,6
Pt _{Al} hy AINC ₁₈₀	1,96, 1,98/-	1,96, 1,98/-	3,83	0,812	0,809	0,064	-4,6	-7,1	20,2
Pt _N y AINC ₁₈₀	2,24/2,34	2,27/2,35	2,04	-0,222	-0,422	0,077	-10,0	-12,5	17,9
Pt _N hy AINC ₁₈₀	-/2,37, 2,41	-/2,39, 2,42	1,94	-0,720	-1,115	0,082	-21,9	-24,5	7,3
Pt _d AINC ₁₈₀	-/2,34	-/2,36	2,72	-0,139	-0,162	0,013	-5,9	-8,4	17,2
Pt _{hd} AINC ₁₈₀	2,35/2,57	2,29/2,54	3,38	0,064	0,071	0,024	-2,7	-5,2	20,9
Pt _{Al} y AINC ₂₄₀	1,84, 1,93/-	1,84 1,93/-	3,27	0,465	0,468	0	3,4	1,0	19,2
Pt _{Al} hy AINC ₂₄₀	1,97, 2,00/-	1,97, 2,00/-	3,21	0,756	0,761	0,087	-7,1	-9,6	21,3
Pt _N y AINC ₂₄₀	-/2,33, 2,37	-/2,34, 2,40	2,11	-0,520	-0,636	0,054	-6,3	-8,8	20,1
Pt _N hy AINC ₂₄₀	-/2,37, 2,41	-/2,38, 2,42	2,00	-1,093	-0,057	0,09	-15,6	-18,1	12,9
Pt _d AINC ₂₄₀	1,97/2,29	2,02/2,33	1,56	0,032	-0,165	0,106	-114,1	-116,5	-81,7
Pt _{hd} AINC ₂₄₀	2,00/2,41	2,08/2,46	1,62	0,027	-0,152	0,148	-130,3	-132,8	-97,7
Pt _{Al} y AINC ₃₀₀	1,95/2,57	2,03/2,58	1,71	0,413	0,041	0,119	-50,5	-52,9	-21,8
Pt _{Al} hy AINC ₃₀₀	2,09/2,66	1,89/2,66	2,82	0,036	0,069	0,094	-39,6	-42,1	-10,7
Pt _N y AINC ₃₀₀	-/2,35, 2,62	-/2,39, 2,60	2,05	-0,593	-0,844	0,080	-14,6	-17,1	12,0
Pt _N hy AINC ₃₀₀	-/2,42, 2,44	-/2,44, 2,62	1,98	-0,688	-1,148	0,115	-93,3	-95,8	-59,1
Pt _d AINC ₃₀₀	-/2,33, 2,46	-/2,35, 2,49	2,06	-0,500	-0,578	0,055	-3,6	-6,1	24,2
Pt _{hd} AINC ₃₀₀	1,99/2,64	2,05/2,97	1,64	0,114	-0,148	0,194	-118,9	-121,4	-84,6

Pt modifiye edilmiş AINC yapılar üzerinde hidrojen adsorpsiyonu gerçekleştirildikten sonra yapıların son görüntüleri Şekil 4.113'de gösterilmiştir. Çizelge 4.56'da, Pt ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen adsorpsiyon enerjileri listelenmiştir. Bu sonuçlara göre, tüm yapılar için Pt ile modifiye edilmiş AINC yapıları üzerinde

hidrojen moleküllerinin adsorpsiyon entalpi değerleri 0,9 kJ/mol'den daha düşüktür. Bu sonuç, Pt ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojeni adsorplama yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir (Perry, 1997). Enerji değerleri incelendiğinde çok düşük entalpi değerine sahip yapılar dikkat çekmektedir. Ancak, Pt_{Al_y} AINC₁₈₀, Pt_d AINC₂₄₀, Pt_{hd} AINC₂₄₀ ve Pt_{hd} AINC₃₀₀ yapıları üzerinde adsorbe olan hidrojen molekülleri ayrılmıştır. Bu ayrışma durumu, desorpsiyon prosesini zorlaştırdığı için bu yapılar hidrojen adsorbenti olarak kullanılamazlar. Diğer yapılar üzerindeki enerji değerleri incelendiğinde ise, hidrojen molekülünün yüksek etkileşim gösterdiği yapılar bulunmaktadır.



Şekil 4.113 : Hidrojen adsorplanmış Pt modifiye edilmiş AINC yapıları.

Adsorpsiyon işlemlerinden sonra Pt-N/Al bağ uzunluklarında görülen değişimler, adsorpsiyon enerji değerleri ile uyumlu bir şekilde gerçekleşmiştir. Ayrıca, yük dağılımlarına bakıldığında, hidrojen moleküllerinin yük miktarlarının önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. Yüksek hidrojen etkileşimine sahip olan yapıların adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan daha küçük olması, bu yapılar üzerinde adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.57, elektronik ve iş fonksiyonu sensörlerinin özelliklerini gösteren verileri içermektedir. Bu çizelgede, Pt modifiye edilmiş AINC yapıların optimize edilmiş ve hidrojen adsorbe edildikten sonraki hallerinin E_g değerleri ve E_g değerlerindeki değişimler verildi. Hidrojen molekülü adsorplandıktan sonra, Pt modifiye edilmiş AINC yapıların E_g değerlerinde önemli miktarlarda düşüşler gözlenmektedir. Özellikle, Pt_{Alhy} AINC₃₀₀ yapısında -76,5 kJ/mol'lük azalma gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar da, Pt modifiye edilmiş AINC yapılarının elektronik sensör özelliği gösterebileceğini ortaya koymaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinden sonra, Pt_{Al} AINC₁₈₀, Pt_{Al} AINC₃₀₀ ve Pt_{hd} AINC₃₀₀ yapılarının Φ değerlerinde %-11,5, %-9,8 ve %-11,6'lık azalmalar gerçekleşmiştir. Bu değişimler, bu yapıların Φ sensör özelliklerine sahip olduğuna işaret etmektedir.

HOMO-LUMO enerji değerleri kullanarak kimyasal sertlik, kimyasal potansiyel, elektronegatiflik ve elektrofiliklik değerleri hesaplandı ve bu değerler Çizelge 4.58'de listelenmiştir. Adsorpsiyon sonrası yapıların kimyasal sertlik ve kimyasal potansiyel değerlerinde, hidrojen etkileşimi ile uyumlu olarak artışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca, elektronegatiflik değerlerinde de düşüşler görülmektedir.

Adsorpsiyon sonrası yapıların E_g değerlerindeki değişimler DOS grafikleri kullanılarak incelendi. Şekil 4.114'de, elektronik sensör özelliği gösteren Pt_{Alhy} AINC₃₀₀ yapısının adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki DOS görüntüleri verilmiştir. Bu yapının elektronik sensör kabiliyeti, adsorpsiyondan sonra DOS görüntülerinde sola doğru kayma olarak görülmektedir. Ayrıca, Ekler kısmında Şekil C.16'da diğer Pt ile modifiye edilmiş AINC yapıları için de DOS grafikleri sunulmuştur. Elektronik sensör özelliği gösteren Pt_{Ny} AINC₁₈₀, Pt_{Nhy} AINC₁₈₀ ve Pt_{Nhy} AINC₃₀₀ yapılarında da orbitallerde sola doğru kayma görülmektedir. Diğer yapılarda ise, DOS grafiklerinde belirgin bir değişiklik görülmemektedir.

Çizelge 4.57 : Pt ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _{Al} y AINC ₁₈₀	-614,0	-614,2	-105,1	-105	509,0	509,2	83	83,2	-359,5	-359,6	359,5	359,6	-11,4	-11,5
H ₂ /Pt _{Al} y AINC ₁₈₀	-614,4	-614,6	-22,4	-22,1	592,0	592,4			-318,4	-318,4	318,4	318,4		
Pt _{Al} hy AINC ₁₈₀	-629,4	-629,4	-102,6	-129,1	526,8	500,3	0,9	-0,6	-366,0	-379,3	366,0	379,3	-0,6	-0,4
H ₂ /Pt _{Al} hy AINC ₁₈₀	-627,6	-627,6	-99,9	-127,9	527,7	499,7			-363,7	-377,7	363,7	377,7		
Pt _N y AINC ₁₈₀	-614,1	-621,5	-67,8	-78,0	546,2	543,5	25,7	-27,4	-341,0	-349,7	341,0	349,7	-2,6	3,5
H ₂ /Pt _N y AINC ₁₈₀	-617,9	-619,9	-46,0	-103,8	571,9	516,1			-331,9	-361,9	331,9	361,9		
Pt _N hy AINC ₁₈₀	-578,4	-629,0	-53,9	-98,6	524,5	530,4	14,4	-24,5	-316,1	-325,5	316,1	325,5	3,0	2,9
H ₂ /Pt _N hy AINC ₁₈₀	-594,9	-627,0	-56,0	-122,1	538,9	504,9			-363,8	-374,5	363,8	374,5		
Pt _d AINC ₁₈₀	-633,9	-633,9	-9,3	-161,2	624,6	472,7	2,2	0,6	-321,6	-319,8	321,6	319,8	-0,6	-0,3
H ₂ /Pt _d AINC ₁₈₀	-633,2	-633,2	-6,4	-159,8	626,8	473,4			-397,6	-396,5	397,6	396,5		
Pt _{hd} AINC ₁₈₀	-633,5	-633,6	-43,9	-216,2	589,7	417,3	0,4	10,7	-338,7	-424,9	338,7	424,9	0	-1,2
H ₂ /Pt _{hd} AINC ₁₈₀	-633,8	-633,8	-43,7	-205,8	590,1	428,1			-338,8	-419,8	338,8	419,8		
Pt _{Al} y AINC ₂₄₀	-786,5	-774,3	-83,1	-71,3	703,4	703,0	0,2	-1,8	-434,8	-422,8	434,8	422,8	-0,1	-0,3
H ₂ /Pt _{Al} y AINC ₂₄₀	-786,2	-772,3	-82,6	-71,0	703,6	701,2			-434,4	-421,7	434,4	421,7		
Pt _{Al} hy AINC ₂₄₀	-739,6	-749,5	-148,3	-155,1	591,3	594,5	1,8	0,8	-444,0	-452,3	444,0	452,3	-1,3	-1,3
H ₂ /Pt _{Al} hy AINC ₂₄₀	-734,5	-744,2	-141,4	-148,9	593,1	595,3			-438,0	-446,6	438,0	446,6		
Pt _N y AINC ₂₄₀	-649,8	-758,0	-46,3	-139,7	603,5	618,3	7,5	9,2	-348,0	-448,9	348,0	448,9	-2,2	1,1
H ₂ /Pt _N y AINC ₂₄₀	-646,0	-767,6	-35,0	-140,1	611,1	627,5			-340,5	-453,8	340,5	453,8		

Çizelge 4.57 (devam) : Pt ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen sensör özellikleri.

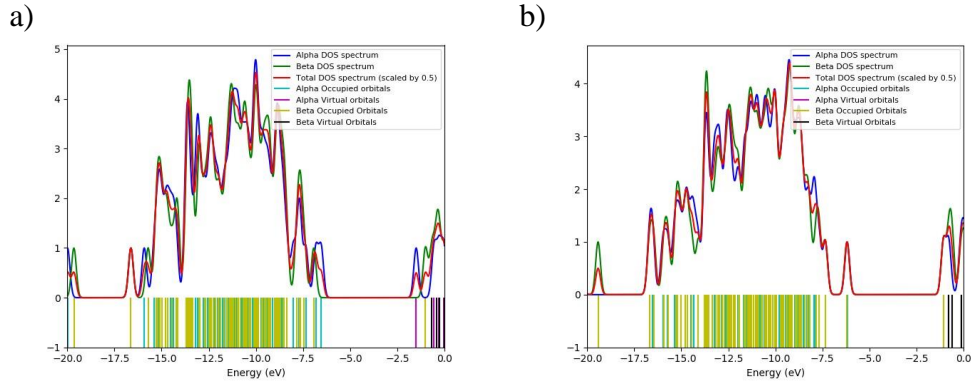
MOs	HOMO (kJ/mol)		LUMO (kJ/mol)		E _g (kJ/mol)		ΔE _g		E _F (kJ/mol)		Φ (kJ/mol)		%ΔΦ	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _{Nhy} AINC ₂₄₀	-583,3	-749,0	-143,2	-143,5	440,0	605,5								
H ₂ /Pt _{Nhy} AINC ₂₄₀	-593,2	-747,8	-142,9	-143,0	450,3	604,8	10,2	5,3	-368,1	-445,4	368,1	445,4	1,3	-0,2
Pt _d AINC ₂₄₀	-709,5	-	-86,0	-	623,5	-								
H ₂ /Pt _d AINC ₂₄₀	-789,9	-	-98,5	-	691,4	-	67,9	-	-444,2	-	444,2	-	11,7	-
Pt _{hd} AINC ₂₄₀	-745,0	-	-139,8	-	605,1	-								
H ₂ /Pt _{hd} AINC ₂₄₀	-748,5	-	-141,1	-	607,4	-	2,3	-	-444,8	-	444,8	-	0,6	-
Pt _{Ally} AINC ₃₀₀	-654,9	-661,3	-61,3	-105,9	593,7	555,5	-8,2	37	-358,1	-383,6	358,1	383,6	-4,7	6,4
H ₂ /Pt _{Ally} AINC ₃₀₀	-634,0	-704,6	-48,5	-112,1	585,4	592,5			-341,2	-408,3	341,2	408,3		
Pt _{Ally} AINC ₃₀₀	-630,8	-669,0	-144,8	-97,5	486,0	571,5	7,7	-76,5	-387,8	-383,3	387,8	383,3	-9,8	-8,6
H ₂ /Pt _{Ally} AINC ₃₀₀	-596,7	-597,7	-103,0	-102,8	493,6	495,0			-349,8	-350,3	349,8	350,3		
Pt _{Ny} AINC ₃₀₀	-584,4	-590,9	-75,2	-122,3	509,3	468,6	9,5	4,2	-329,8	-356,6	329,8	356,6	-1,0	0,2
H ₂ /Pt _{Ny} AINC ₃₀₀	-586,1	-593,7	-67,3	-120,8	518,8	472,9			-326,7	-357,2	326,7	357,2		
Pt _{Nhy} AINC ₃₀₀	-588,6	-668,4	-133,4	-177,5	455,2	490,9	67,2	-21,6	-361,0	-422,9	361,0	422,9	11,1	2,4
H ₂ /Pt _{Nhy} AINC ₃₀₀	-662,2	-667,8	-139,8	-198,5	522,4	469,3			-401,0	-433,2	401,0	433,2		
Pt _d AINC ₃₀₀	-654,0	-	-107,6	-	546,4	-	-6,6	-	-380,8	-	380,8	-	-1,8	-
H ₂ /Pt _d AINC ₃₀₀	-643,7	-	-103,9	-	539,8	-			-373,8	-	373,8	-		
Pt _{hd} AINC ₃₀₀	-664,9	-	-141,3	-	523,7	-								
H ₂ /Pt _{hd} AINC ₃₀₀	-675,5	-	-37,0	-	638,4	-	114,8	-	-403,1	-	403,1	-	-11,6	-

Çizelge 4.58 : Pt ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η) (kJ/mol)		Kimyasal Potansiyel (μ) (kJ/mol)		Elektronegatiflik (χ) (kJ/mol)		Elektrofiliklik (ω) (kJ/mol)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _{Al} y AINC ₁₈₀	254,5	254,6	-359,5	-359,6	359,5	359,6	254,0	253,9
H ₂ /Pt _{Al} y AINC ₁₈₀	296,0	296,2	-318,4	-318,4	318,4	318,4	171,3	171,1
Pt _{Al} hy AINC ₁₈₀	263,4	250,2	-366,0	-379,3	366,0	379,3	254,3	287,5
H ₂ /Pt _{Al} hy AINC ₁₈₀	263,8	249,8	-363,7	-377,7	363,7	377,7	250,7	285,6
Pt _N y AINC ₁₈₀	273,1	271,8	-341,0	-349,7	341,0	349,7	212,8	225,0
H ₂ /Pt _N y AINC ₁₈₀	286,0	258,0	-331,9	-361,9	331,9	361,9	192,6	253,7
Pt _N hy AINC ₁₈₀	262,2	265,2	-316,1	-363,8	316,1	363,8	190,5	249,6
H ₂ /Pt _N hy AINC ₁₈₀	269,5	252,5	-325,5	-374,5	325,5	374,5	196,6	277,8
Pt _d AINC ₁₈₀	312,3	236,4	-321,6	-397,6	321,6	397,6	165,6	334,3
H ₂ /Pt _d AINC ₁₈₀	313,4	236,7	-319,8	-396,5	319,8	396,5	163,2	332,1
Pt _{hd} AINC ₁₈₀	294,8	208,7	-338,7	-424,9	338,7	424,9	194,6	432,6
H ₂ /Pt _{hd} AINC ₁₈₀	295,1	214,0	-338,8	-419,8	338,8	419,8	194,5	411,7
Pt _{Al} y AINC ₂₄₀	351,7	351,5	-434,8	-422,8	434,8	422,8	268,8	254,3
H ₂ /Pt _{Al} y AINC ₂₄₀	351,8	350,6	-434,4	-421,7	434,4	421,7	268,2	253,5
Pt _{Al} hy AINC ₂₄₀	295,7	297,2	-444,0	-452,3	444,0	452,3	333,3	344,1
H ₂ /Pt _{Al} hy AINC ₂₄₀	296,6	297,6	-438,0	-446,6	438,0	446,6	323,4	335,0
Pt _N y AINC ₂₄₀	301,8	309,1	-348,0	-448,9	348,0	448,9	200,7	325,9
H ₂ /Pt _N y AINC ₂₄₀	305,5	313,7	-340,5	-453,8	340,5	453,8	189,7	328,2

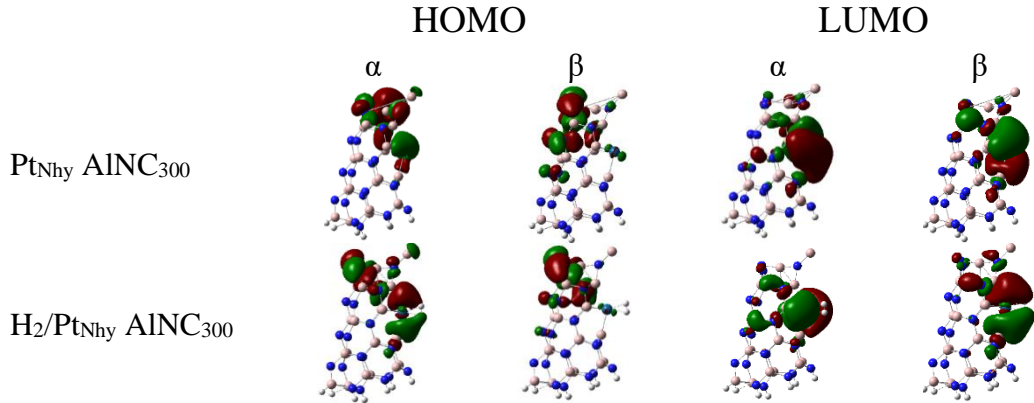
Çizelge 4.58 (devam) : Pt ile modifiye edilmiş AINC η , μ , χ ve ω değerleri, kJ/mol

MOs	Kimyasal Sertlik (η)		Kimyasal Potansiyel (μ)		Elektronegatiflik (χ)		Elektrofiliklik (ω)	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Pt _{Nhy} AINC ₂₄₀	220,0	302,7	-363,2	-446,2	363,2	446,2	299,8	328,9
H ₂ /Pt _{Nhy} AINC ₂₄₀	225,1	302,4	-368,1	-445,4	368,1	445,4	300,9	328,1
Pt _d AINC ₂₄₀	311,8	-	-397,8	-	397,8	-	253,8	-
H ₂ /Pt _d AINC ₂₄₀	345,7	-	-444,2	-	444,2	-	285,4	-
Pt _{hd} AINC ₂₄₀	302,6	-	-442,4	-	442,4	-	323,4	-
H ₂ /Pt _{hd} AINC ₂₄₀	303,7	-	-444,8	-	444,8	-	325,8	-
Pt _{Aly} AINC ₃₀₀	296,8	277,7	-358,1	-383,6	358,1	383,6	216,0	264,9
H ₂ /Pt _{Aly} AINC ₃₀₀	292,7	296,2	-341,2	-408,3	341,2	408,3	198,9	281,4
Pt _{Ahy} AINC ₃₀₀	243,0	285,8	-387,8	-383,3	387,8	383,3	309,5	257,
H ₂ /Pt _{Ahy} AINC ₃₀₀	246,8	247,5	-349,8	-350,3	349,8	350,3	247,9	247,8
Pt _{Ny} AINC ₃₀₀	254,6	234,3	-329,8	-356,6	329,8	356,6	213,6	271,4
H ₂ /Pt _{Ny} AINC ₃₀₀	259,4	236,4	-326,7	-357,2	326,7	357,2	205,7	269,8
Pt _{Nhy} AINC ₃₀₀	227,6	245,5	-361,0	-422,9	361,0	422,9	286,3	364,3
H ₂ /Pt _{Nhy} AINC ₃₀₀	261,2	234,6	-401,0	-433,2	401,0	433,2	307,7	399,8
Pt _d AINC ₃₀₀	273,2	-	-380,8	-	380,8	-	265,4	-
H ₂ /Pt _d AINC ₃₀₀	269,9	-	-373,8	-	373,8	-	258,9	-
Pt _{hd} AINC ₃₀₀	261,8	-	-403,1	-	403,1	-	310,3	-
H ₂ /Pt _{hd} AINC ₃₀₀	319,2	-	-356,3	-	356,3	-	198,8	-



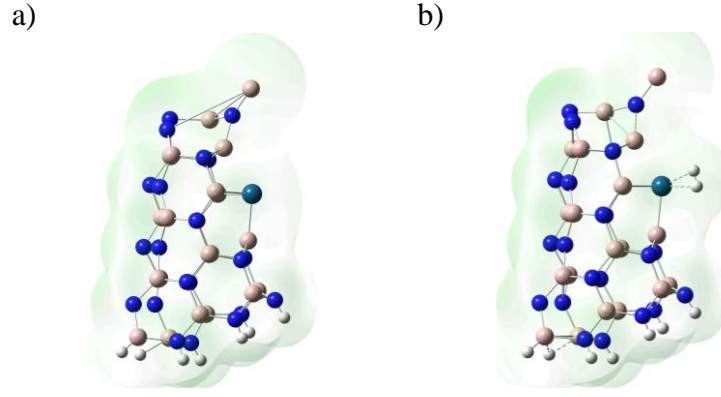
Şekil 4.114 : DOS görüntüleri; a) $Pt_{AlHy} AINC_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $Pt_{AlHy} AINC_{300}$ yapıları.

En yüksek hidrojen etkileşimi gösteren yapılardan biri olan $Pt_{NHy} AINC_{300}$ yapısının optimize ve hidrojen adsorlandıktan sonraki durumlar için HOMO-LUMO görselleri Şekil 4.115’de sunulmaktadır. Adsorpsiyondan sonra gerçekleşen yük transferi ile hidrojen molekülünden nanokoni yapısına doğru yönelim belirgin bir şekilde görülmektedir. Ekler kısmında Şekil C.17’de diğer Pt modifiye edilmiş AINC yapılar için de HOMO-LUMO görselleri verilmiştir. Hidrojen molekülünün adsorpsiyonlarından sonra, bu yapıların HOMO-LUMO görüntülerinde $Pt_{NHy} AINC_{300}$ yapısına benzer bir trend gözükmemektedir.



Şekil 4.115 : HOMO-LUMO görüntüleri; a) $Pt_{NHy} AINC_{300}$ ve b) hidrojen adsorplanmış $Pt_{NHy} AINC_{300}$ yapıları.

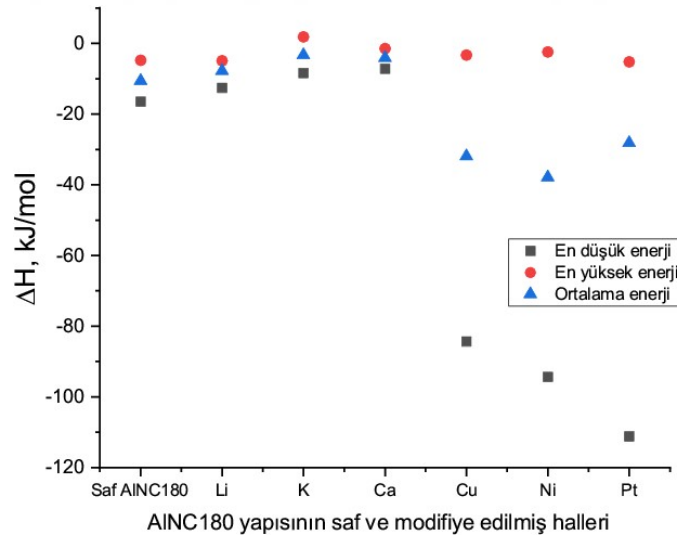
Şekil 4.116’da, optimize edilmiş $Pt_{NHy} AINC_{300}$ yapısında adsorpsiyondan önce ve sonraki halleri için ESP görüntüleri bulunmaktadır. Pt modifiye edilmiş AINC yapılarına yüksek hidrojen etkileşimi olmasına rağmen, ESP görüntülerinde bu etkileşim görülememektedir. Ekler kısmında Şekil C.18’de diğer Pt modifiye edilmiş AINC yapılar için ESP görüntüleri verilmiştir. Bu yapıların ESP görüntülerinde de hidrojen adsorpsiyonundan sonra bir değişim görülmemektedir.



Şekil 4.116 : ESP görüntüleri; a) Pt_{Nhy} AINC₃₀₀ ve b) hidrojen adsorplanmış Pt_{Nhy} AINC₃₀₀ yapıları.

4.3.7 AINC yapılarında adsorpsiyon enerji değerlerinin kıyaslanması

AINC'nin saf yapılarında ve metal modifiye edilerek elde edilen yapılar üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyonundan sonra adsorpsiyon enerjilerinin kıyaslanması, sonuçları yorumlamak bakımından önem arz etmektedir. AINC₁₈₀ yapısı için saf halinin ve metal atomları ile modifikasyondan sonra elde edilen adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırılması Şekil 4.117'de verilmektedir. Bu karşılaştırmada, yapılar üzerinde elde edilen en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri baz alınmıştır.

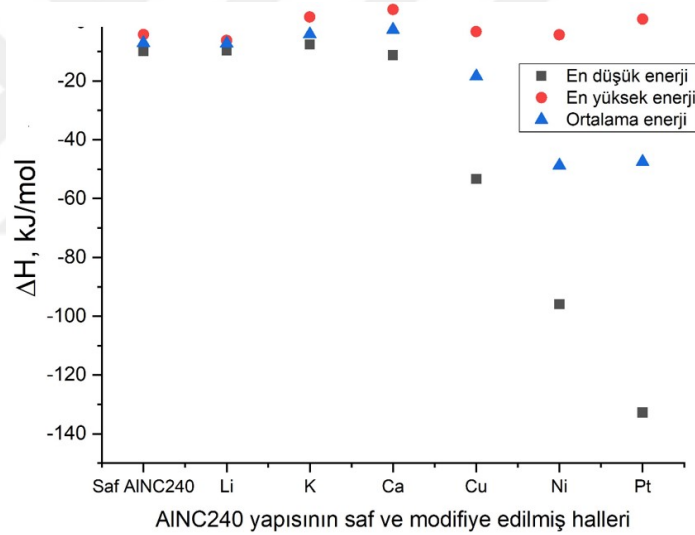


Şekil 4.117 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, AINC₁₈₀ yapıları için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

Şekil 4.117 incelendiğinde, saf AINC₁₈₀ yapısı üzerinde hidrojenin zayıf olan etkileşiminin, geçiş metal atomları ile modifikasyon ile önemli ölçüde geliştirdiği görülmektedir. Alkali metal atomları ile modifikasyon ise hidrojen etkileşimini artırmamıştır. Bu sebeple, alkali metal atomları modifikasyonu ile başarılı bir sonuca

ulaşılamamıştır. Geçiş metal atomlarının modifikasyonunda ise AINC yapılarının hidrojen etkileşiminde belirgin bir artış meydana gelmiştir. AINC yapılarının geçiş metal atomlarının modifikasyonları üzerinde hidrojenin ortalama adsorpsiyon entalpi değerleri hidrojen molekülünün adsorpsiyon/desorpsiyon hızı için istenilen enerji değerlerini (-19,3 ile -67,5 kJ/mol aralığı) karşılamaktadır. Bu artışın sebebi, geçiş metal atomları ile hidrojen molekülü arasında gerçekleşen Kubas etkileşiminden dolayıdır (Singla ve Jaggi, 2021). Pt atomu ile modifikasyonda en düşük enerjiye sahip değer çok düşük olması, bu yapı üzerinde hidrojen molekülünün ayrışmasından dolayıdır.

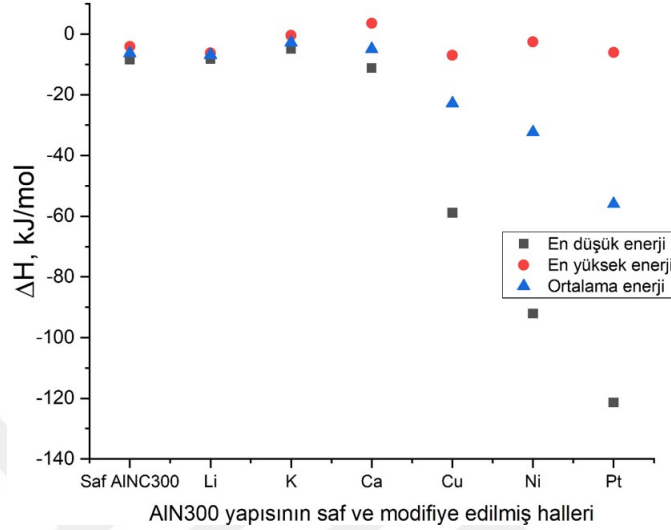
Şekil 4.118'de, AINC₂₄₀ yapısının saf hali ve metal atomları tarafından modifiye edildikten sonra elde edilen hidrojen adsorpsiyon entalpi değerleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada, her yapı için en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri temel alınmıştır.



Şekil 4.118 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, AINC₂₄₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

Şekil 4.118'de entalpi değerleri karşılaştırması incelendiğinde, saf AINC₂₄₀ yapısının hidrojen etkileşimine alkali metal atomu modifikasyonunun etkisi sınırlı olmuştur. Geçiş metal atomları modifiyesi ise AINC yapısının hidrojen adsorpsiyonunu bariz bir şekilde artırmıştır. Bu metal atomları ile elde edilen düşük adsorpsiyon enerji değerleri Kubas etkileşimine dayanmaktadır (Singla ve Jaggi, 2021). Ni ve Pt atomları ile modifikasyonda elde edilen ortalama enerji değerleri, adsorpsiyon ve desorpsiyon hızı için istenilen enerji değerlerini karşılamaktadır.

Şekil 4.119'da, AINC₃₀₀ yapısının saf hali ile metal atomları tarafından modifiye edildikten sonra elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri arasında bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu karşılaştırmada, her yapı için en düşük, en yüksek ve ortalama enerji değerleri üzerine odaklanılmıştır.



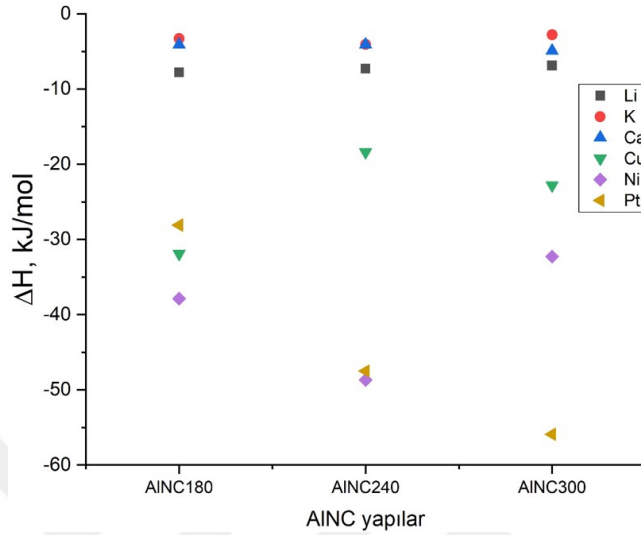
Şekil 4.119 : Hidrojen adsorplandıktan sonra, BNNC₃₀₀ yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

Şekil 4.119'da saf AINC yapısına alkali metal atomları modifiye edildiğinde, hidrojen etkileşimini geliştiremediği görülmektedir. Geçiş metal atomlarında ise ortalama enerji değerleri, adsorplama ve desorplama kabiliyeti için istenilen enerji değerlerini karşılamaktadır. Geçiş metal atomlarının bu üstünlüğü, Kubas etkileşimi sayesinde (Singla ve Jaggi, 2021).

AINC₁₈₀, AINC₂₄₀ ve AINC₃₀₀ yapılarına alkali ve geçiş metal atomları modifikasyonu ile elde edilen yapılar için ortalama hidrojen adsorpsiyon entalpi değerlerinin karşılaştırılması ise Şekil 4.120'de verilmektedir.

Şekil 4.120'de, üç farklı eğilim açısı için alkali metal atomları ile elde edilen adsorpsiyon enerji değerleri -10 kJ/mol civarında ve altındadır. Bu değerler, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin hızı için gereken enerji değerlerine ulaşamadığını göstermektedir. Geçiş metal atomları modifikasyonu, AINC yapılarının hidrojen ile etkileşimini belirgin bir şekilde iyileştirmiştir. Entalpi değerlerine bakıldığında, Cu modifiye edilmiş AINC₂₄₀ yapısı dışında, diğer geçiş metal atom modifikasyonları üzerinde hidrojen molekülü için istenilen adsorpsiyon enerji değerine ulaşmıştır. Özellikle, Ni ve Pt atomlarının modifikasyonun AINC yapılarının hidrojen etkileşimini önemli ölçüde artırdığı görülmektedir. Eğilim

açılındaki değişim ile adsorpsiyon entalpi değerleri arasında doğrusal bir ilişki bulunmamaktadır. Bunun sebebi, tepe ve halka kısımlarında hidrojen etkileşiminin eğilim açısına göre değişim göstermesine bağlanabilir.



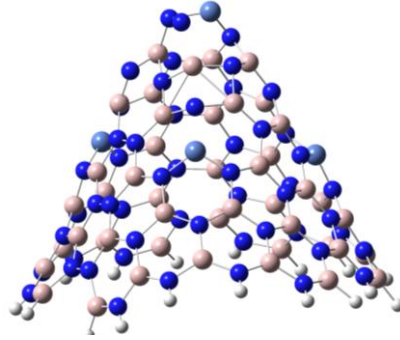
Şekil 4.120 : Hidrojen adsorlandıktan sonra, AINC yapılar için elde edilen adsorpsiyon entalpi değerleri.

4.3.8 AINC yapılarında hidrojen depolama çalışmaları

Düşük adsorpsiyon enerjisine sahip olan metal atomları ile modifiye edilmiş AINC yapılarının hidrojen depolama kapasiteleri hesaplandı. Bu yapılar oldukça büyük olduğundan, her bir yapı üzerinde birden fazla metal atomu modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar yapılırken ilk olarak bir metal atomu modifikasyonunun kaç tane hidrojen molekülünü adsorbe edebildiği belirlenmiştir.

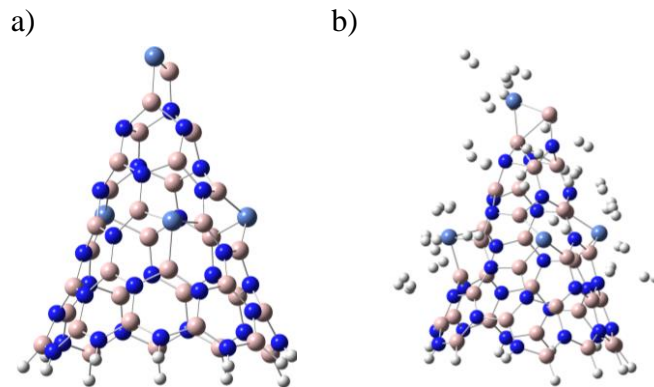
Ni atomlarının Al atomları yerine yüklendiği AINC₁₈₀ yapıları, hidrojen molekülleri ile yüksek etkileşimleri nedeniyle ideal hidrojen depolama malzemeleri olarak kabul edilebilir. En düşük adsorpsiyon enerjisine sahip Ni_{Al_y} AINC₁₈₀ yapısı üzerinde daha fazla hidrojen molekülünün adsorplanabilmesi için çalışma yapılmıştır. Ni_{Al_y} AINC₁₈₀ yapısı üzerinde 8 hidrojen molekülü adsorbe olmuştur. Her bir hidrojen molekülü için adsorpsiyon entalpi değeri Eşitlik 3.5'ten -8,1 kJ/mol olarak bulunmuştur. AINC₁₈₀ yapısı üzerinde dört tane Ni atomu eşit uzaklıklarda yüklenerek modifiye edilmiştir (4Ni-AINC₁₈₀). Optimize edilmiş 4Ni-AINC₁₈₀ yapısı Şekil 4.121'de verilmiştir. Bu yapı üzerinde optimizasyondan sonra deformasyonlar olmuştur. Bu nedenle, bu yapı üzerinde gravimetrik depolama kapasitesi hesabı yapılmamıştır. Şayet, otuz iki

hidrojen molekülünün adsorpsiyonu gerçekleşse de depolama kapasitesi %2,8 olarak bulunacaktır. Bu sonuç da, DOE'nin 2025 hedefinden çok uzaktır.



Şekil 4.121 : 4Ni-AINC₁₈₀ yapısının optimize edilmiş hali.

AINC₂₄₀ yapısında en yüksek hidrojen etkileşimi, Ni atomunun N atomu üzerinden yüklendiği yapılarda gerçekleşmiştir. Ni modifiye edilmiş AINC₂₄₀ yapısının hidrojen kapasitesini belirlemek için, Ni_{Ny} AINC₂₄₀ yapısı üzerinde birden fazla hidrojen molekülü adsorpsiyonu yapılmıştır. Ni_{Al_y} AINC₂₄₀ yapısı üzerinde yedi tane hidrojen molekülü adsorbe olmuştur. Her bir hidrojen molekülü için adsorpsiyon entalpi değeri -4,3 kJ/mol olarak bulunmuştur. AINC₂₄₀ yapısı üzerinde dört tane Ni atomu eşit uzaklıklarda yüklenerek modifiye edilmiştir (4Ni-AINC₂₄₀). Optimize edilmiş 4Ni-AINC₂₄₀ yapısı Şekil 4.122a'da verilmiştir. Bu yapı üzerine yirmi sekiz hidrojen molekülü yerleştirilerek adsorpsiyon işlemi yapılmıştır. Hidrojen molekülü başına elde edilen adsorpsiyon entalpi değeri 4,5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Hidrojen molekülleri adsorplandıktan sonraki 4Ni-AINC₂₄₀ yapısının geometrisi Şekil 4.122b'de gösterilmiştir.

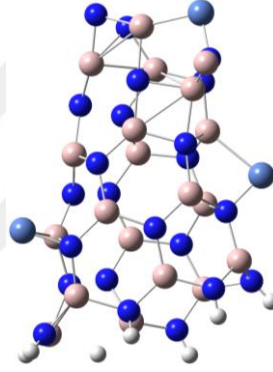


Şekil 4.122 : Optimize geometrileri ; a) 4Ni-AINC₂₄₀ b) 28 hidrojen molekülü adsorbe edilmiş 4Ni-AINC₂₄₀ yapısı.

Eşitlik 3.6 kullanılarak, 4Ni-AINC₂₄₀ yapısının hidrojen depolama kapasitesi %3,44 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, DOE'nin 2025 hedefini sağlamamaktadır. Ancak,

yapılan hesaplamaların ortam şartlarında olduğu düşünülürken, bulunan sonucun önemli bir sonuç olduğu dikkate alınmalıdır.

AlNC_{300} yapısında ise en yüksek hidrojen etkileşimi gösteren yapılardan biri de, Ni atomunun dekore edildiği yapılarda gerçekleşmiştir. Ni modifiye edilmiş AlNC_{300} yapısının hidrojen kapasitesini belirlemek için, Ni_d AlNC_{300} yapısı üzerinde birden fazla hidrojen molekülünün adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Ni_d AlNC_{300} yapısı üzerinde yedi tane hidrojen molekülü adsorbe olmuştur. Her bir hidrojen molekülü için adsorpsiyon entalpi değeri $-7,2$ kJ/mol olarak bulunmuştur. AlNC_{300} yapısı üzerinde üç tane Ni atomu eşit uzaklıklarda yüklenerek modifiye edilmiştir ($3\text{Ni}-\text{AlNC}_{300}$). Optimize edilmiş $3\text{Ni}-\text{AlNC}_{300}$ yapısı Şekil 4.123'de verilmiştir. Bu yapı üzerinde optimizasyondan sonra deformasyonlar olmuştur. Bu nedenle, gravimetrik depolama hesabı yapılmamıştır.



Şekil 4.123 : $3\text{Ni}-\text{AlNC}_{300}$ yapısının optimize geometrisi.

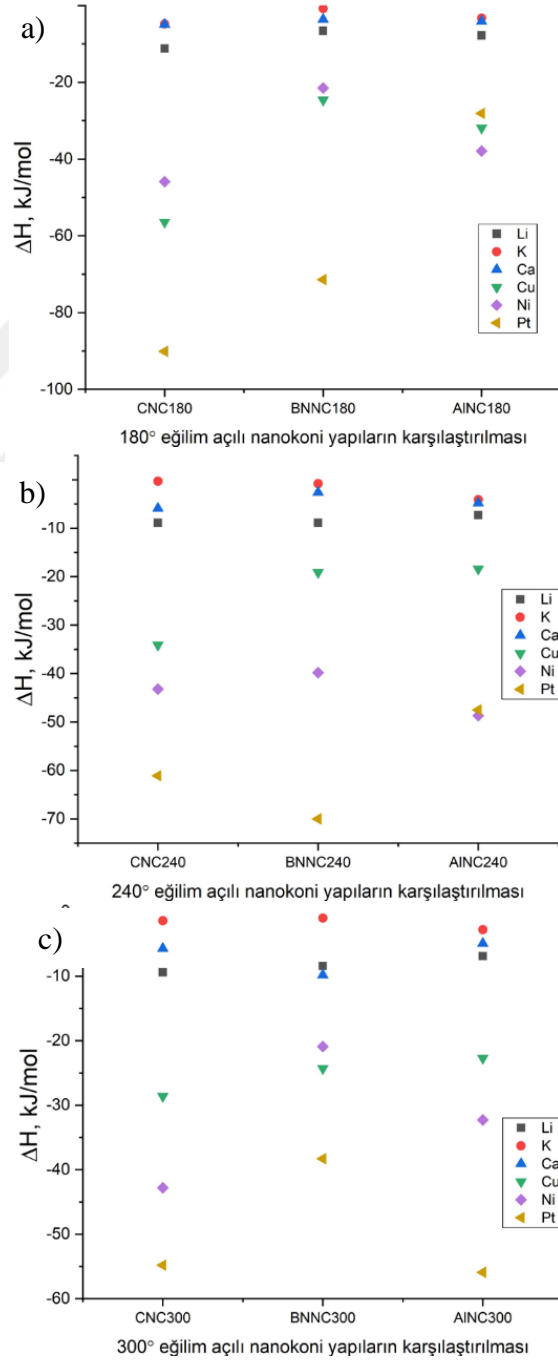
5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, alkali, toprak alkali ve geçiş metal atomları (Li, K, Ca, Cu, Ni, Pt) ile modifiye edilmiş CNC, BNNC ve AINC yapıların hidrojen adsorpsiyon ve sensör özellikleri DFT yöntemi ile incelenmiştir. Bu nanokoni yapılar üzerinde hidrojen etkileşimleri üç farklı eğilim açısında (180° , 240° , 300°) araştırılmıştır. Modifikasyon yöntemi olarak yükleme ve dekore etme kullanılmıştır. DFT hesaplamaları, deneysel verilere uyumlu sonuçlar elde edilebilen WB97XD yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. SPE hesapları sonucunda en düşük enerjili yapı belirlenip, spin değerleri tespit edildi. Optimizasyon hesaplamaları sonucunda elde edilen denge geometrilerinin bağ uzunlukları, literatür verileriyle uyumlu bulunmuştur. Çalışmadaki tüm optimize edilmiş yapılar için titreşimsel IR frekans değerleri hesaplanmış ve bu yapıların Hessian matrisinde negatif frekans değerlerine rastlanmamıştır. Bu sonuç, yapıların IR frekans değerlerinde hayali frekans değerlerinin bulunmadığını göstermektedir. Optimize edilen yapıların bağ uzunluklarının literatür ile uyumu ve IR frekans değerlerinde hayali frekansın olmaması bu yapıların doğru ve kararlı olduğunu kanıtlamaktadır. Saf CNC, BNNC ve AINC yapıları üzerinde hidrojen molekülünün etkileşimi oldukça sınırlıdır.

180° , 240° ve 300° eğilim açılarında metal atomları modifikasyonu ile elde edilen adsorpsiyon entalpi değerlerini gösteren grafik Şekil 5.1'de verilmiştir. CNC ve BNNC yapılarının Li ve Ca atomları ile modifiye edilmesi, hidrojen molekülünün adsorpsiyonunu artırmıştır. Ancak, bu modifikasyonlarla elde edilen adsorpsiyon enerjisi değerleri, etkili bir adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri için gereken değerlerden (-19,3 ile -67,5 kJ/mol aralığı) daha yüksektir. Bu nedenle, bunlar iyi bir hidrojen adsorbent malzemesi olarak düşünülemezler. K modifikasyonu ise adsorpsiyon enerjisi değerlerini çok az düşürmüştür. AINC yapılarının alkali metallerle modifikasyonunun ise hidrojen etkileşimini geliştirmediği gözlemlenmektedir. Nanokoni yapılarının geçiş metal atomları ile modifikasyonu sonucunda, oldukça düşük adsorpsiyon enerjisi değerlerine ulaşılmıştır. Geçiş metal

atomlarının nanokoni yapılarının hidrojen etkileşimini önemli ölçüde geliştirmesi, Kubas etkileşimine dayanmaktadır. Metal atomları modifikasyonu ile elde edilen adsorpsiyon entalpi değerlerini gösteren Şekil 5.1'deki grafik incelendiğinde, bu yapıların adsorpsiyon/desorpsiyon süreçleri için gereken ortalama adsorpsiyon entalpi değerlerini karşıladığı görülmektedir. Bu sonuç, geçiş metal atomları ile modifiye edilmiş nanokoni yapıları umut verici bir hidrojen adsorbent malzemesi olarak öne çıkarmaktadır.



Şekil 5.1 : a) 180°, b) 240° ve c) 300° eğilim açılı nanokoni yapıların adsorpsiyon entalpi değerleri.

Eğilim açısının artışı/azalışı ile adsorpsiyon enerji değerleri arasında doğrusal bir ilişki bulunmamaktadır. Bu durumun nedeni, tepede ve halka üzerinde gerçekleşen metal modifikasyonlarının hidrojen etkileşimini farklı bir şekilde etkilemesidir. Daha önceki çalışmalarda, Pt ile modifiye edilmiş CNC yapılarında, CNC₂₄₀ ve CNC₃₀₀ yapıları daha düşük adsorpsiyon enerjisi değerlerine sahipti. Ancak, bu çalışmada en düşük enerji CNC₁₈₀ yapısında tespit edildi. Bu farklılık, Pt atomunun halka üzerindeki modifikasyonu üzerinde hidrojen etkileşiminin incelenmemiş olmasıdır. Pt atomu modifikasyonunun eğilim açısının azalması ile etkisi artmaktadır. Pt ile dekore edilmiş nanokoni yapılarının bazılarında, hidrojen molekülünün ayrıştığı ve çok düşük adsorpsiyon enerji değerlerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu ayrışmanın, hidrojen molekülünün desorpsiyon sürecini zorlaştırabileceği ve bu nedenle bu yapıların hidrojen depolama malzemesi olarak kullanılmasını engelleyebileceği düşünülmektedir. Bununla birlikte, bu yapıların hidrojenasyon çalışmalarında katalizör özellikleri sergileyebileceği değerlendirilmektedir. Geçiş metal atomları ile yapılan modifikasyonlar sonucunda, bazı yapılar üzerinde hidrojen molekülünün adsorpsiyon Gibbs serbest enerji değerlerinin sıfırdan daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşeceğini ifade ettiği için ayrı bir avantaj sağlamaktadır.

Pt_{hy} CNC₁₈₀ ve Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapıları için BSSE enerji değerleri 0,61 ve 1,03 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Bu bulgular, WB97XD metodu ile yapılan hesaplamalarda BSSE düzeltmesinin ihmal edilebilir bir etkisi olduğunu desteklemektedir. Adsorpsiyondan sonra metal atomu ile C, B, N ve Al atomlarının bağ uzunluklarının değişimi adsorpsiyon enerji değerleri ile uyumlu bir şekilde gerçekleşmiştir. NBO yük transferleri değerlerine bakıldığında ise, birkaç istisna dışında hidrojen molekülünün pozitif değer aldığı görülmektedir. Bu durum, yük transferinin hidrojen molekülünden nanokoni yapılar doğru olduğunu göstermektedir. Özellikle geçiş metal atomları ile modifiye edilen yapılarda 0,1 e değerini aşan bulgular bulunmaktadır. Bu sonuç da, geçiş metal atomları üzerindeki yüksek hidrojen etkileşimi ile örtüşmektedir. Ayrıca, yük transferlerinin değişimleri HOMO-LUMO görselleri ile incelendiğinde, hidrojenden nanokoniye doğru yük transferlerinin yönelimi gözlemlenmiştir.

ESP görüntülerine bakıldığında, geçiş metalleri ile modifiye edilerek optimize edilmiş yapılar üzerinde genellikle pozitif bölgelerin metal atomları üzerinde yoğunlaştığı ve

negatif bölgelerin metal atomlarından uzakta olduğu görülmüştür. Adsorpsiyondan sonra ise, mavi bölgelerdeki artış, elektrostatik potansiyeldeki artışa işaret etmektedir. Pt_{hy} CNC₁₈₀ ve Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapıları üzerinde hidrojen adsorpsiyonunun etkileşimini belirlemek için RDG dağılımı ve RDG izoyüzeyleri grafikleri incelenmiştir. RDG analizinde, eigenvalue değerleri sıfıra yakın değerlerde görülmektedir. Ayrıca, RDG izo yüzeylerinde etkileşim yeşil renk olarak gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, hidrojen ile nanokoni yapıların arasındaki etkileşimin Van der Waals tipi etkileşim olduğunu göstermektedir.

Her eğilim açısından yüksek hidrojen etkileşimi gösteren yapıların gravimetrik hidrojen depolama kapasiteleri hesaplanmış ve Çizelge 5.1'de sunulmuştur. Depolama kapasiteleri değerlerine bakıldığında, üç yapıda 2020 hedefine ulaşılırken, bir yapıda 2025 hedefinin üzerine çıkmıştır. Yapılan kuantum kimyasal hesaplamaların oda şartlarında gerçekleştirildiği düşünüldüğünde, elde edilen sonuçlar nanokoni yapılarının umut verici bir hidrojen depolama malzemesi olabileceğini göstermektedir. AINC yapısındaki depolama kapasitesinin CNC ve BNNC'ye göre daha düşük olmasının sebebi, AINC yapılarının diğer yapıların göre daha ağır olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 5.1 : CNC, BNNC ve AINC yapıların gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi değerleri.

Yapı	Gravimetrik Depolama Kapasitesi (%)
4Ni-CNC ₁₈₀	4,30
4Pt-CNC ₁₈₀	4,67
4Pt-CNC ₂₄₀	3,96
4Cu-BNNC ₁₈₀	5,38
4Pt-BNNC ₂₄₀	4,32
3Ni-BNNC ₃₀₀	5,86
4Ni-AINC ₂₄₀	3,44

Pt_{hy} CNC₁₈₀ ve Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapılarının, 1 atm basınç altında desorpsiyon sıcaklıkları da belirlenmiştir. Pt_{hy} CNC₁₈₀ yapısı için minimum, maksimum ve ortalama sıcaklık değerleri sırasıyla 34 K, 410 K ve 222 K olarak hesaplanmıştır. Cu_{Ny} BNNC₁₈₀ yapısı için ise minimum, maksimum ve ortalama sıcaklık değerleri sırasıyla 50 K, 613 K ve 332 K olarak hesaplanmıştır. Özellikle ortalama sıcaklık değerlerinin oda sıcaklığına yakın olması, bu nanokoni yapılarında hidrojen desorpsiyon işleminin kolayca gerçekleşebileceğini göstermektedir.

Adsorpsiyondan sonra, birçok yapının elektronik ve Φ sensör özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Bu yapılar Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Sensör özelliğine sahip nanokoni yapıların E_g ve Φ değerlerindeki değişimler.

Yapı	% E_g	% Φ
Li _{hy} CNC ₁₈₀	-6,8	—
Cu _{hy} CNC ₁₈₀	-6,9	—
Cu _{hd} CNC ₂₄₀	-6,1	—
Ni _d CNC ₂₄₀	-5,4	—
Ni _y CNC ₃₀₀	-5,7	—
Li _d BNNC ₁₈₀	—	-12,6
Li _d BNNC ₂₄₀	—	-14,0
Ca _{By} BNNC ₁₈₀	—	-12,7
Cu _{By} BNNC ₁₈₀	—	-22,1
Cu _{Ny} BNNC ₁₈₀	—	-15,3
Cu _d BNNC ₁₈₀	—	-17,7
Cu _{By} BNNC ₂₄₀	—	-14,2
Cu _d BNNC ₂₄₀	—	-19,0
Cu _{hd} BNNC ₂₄₀	—	-10,2
Cu _{Ny} BNNC ₃₀₀	—	-12,6
Ni _{By} BNNC ₁₈₀	-22,8	-10,3
Ni _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-6,5	-10,9
Ni _d BNNC ₁₈₀	—	-14,8
Ni _d BNNC ₂₄₀	—	-18,5
Ni _{Bhy} BNNC ₃₀₀	-5,7	—
Pt _{Nhy} BNNC ₁₈₀	-5,4	—
Pt _{hd} BNNC ₁₈₀	—	-16,4
H ₂ /AINC ₂₄₀	—	-10,3
Ca _{Alhy} AINC ₃₀₀	-18,4	—
Ca _{Nhy} AINC ₃₀₀	-29,7	-21,8
Cu _{Alhy} AINC ₁₈₀	—	-10,1
Ni _{Alhy} AINC ₃₀₀	-20,8	—
Ni _{Nhy} AINC ₃₀₀	-15,9	—
Pt _{Alhy} AINC ₁₈₀	—	-11,5
Pt _{Ny} AINC ₁₈₀	-5,0	—
Pt _{Alhy} AINC ₃₀₀	-13,3	—
Pt _{hd} AINC ₃₀₀	—	-11,6

Çizelge 5.2 incelendiğinde, Cu ve Ni modifiye edilmiş BNNC yapıların Φ sensör özellikleri dikkat çekicidir. Cu_{By} BNNC₁₈₀ yapısının Φ değerlerinde %22,1 azalma gerçekleşmiştir. Ca ve Ni modifiye edilmiş AINC yapısının da E_g değerlerinde önemli azalmalar gerçekleşmiştir. Ayrıca, Ni_{By} BNNC₁₈₀ ve Ca_{Nhy} AINC₃₀₀ yapılarında -%22,8 ve -%29,7 değişim olmuştur. Elektronik sensör özelliği gösteren yapıların sensör özellikleri DOS görüntüleri ile de değerlendirilmiştir.

5.2 Öneriler

Daha sonra yapılacak araştırmalar için aşağıdaki öneriler sunulmuştur:

- Birden fazla metal atomu içeren küçük nano küme modifikasyonunun yapı üzerindeki etkileri incelenebilir. Bu nano kümeler ile yapılan modifikasyonlar, hidrojen etkileşimini artırma potansiyeline sahip olabilirler.
- Farklı geçiş metal atomları ile yapılan modifikasyonlarda daha iyi sonuçlara ulaşılabilir.
- Yapılan hesaplamalar, farklı sıcaklık ve basınç koşullarında incelenebilir. Bu, teorik hesaplamaların pratik uygulanabilirliği üzerinde daha fazla bilgi sağlayabilir.
- Hidrojen molekülünün ayrışarak adsorbe olduğu Pt dekore edilmiş yapılarla ilgili teorik ve deneysel hidrojenasyon kataliz çalışmaları yapılabilir.
- CNC, BNNC ve AINC yapıların hidrojen depolama çalışmalarında, geçiş metal atomları modifikasyonu üzerinde deneysel çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Aal, S. A., Shalabi, A., & Soliman, K.** (2015). High capacity hydrogen storage in Ni decorated carbon nanocone: a first-principles study. *Journal of Quantum Information Science*, 5(04), 134.
- Adisa, O. O., Cox, B. J., & Hill, J. M.** (2011). Open carbon nanocones as candidates for gas storage. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(50), 24528-24533.
- Ahmadi, A., Hadipour, N. L., Kamfiroozi, M., & Bagheri, Z.** (2012). Theoretical study of aluminum nitride nanotubes for chemical sensing of formaldehyde. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1), 1025-1029.
- Alonso, J. A., & López, M. J.** (2022). Palladium clusters, free and supported on surfaces, and their applications in hydrogen storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(5), 2729-2751.
- Arshad, Y., Asghar, M., Yar, M., Bibi, T., & Ayub, K.** (2023). Transition metal doped boron nitride nanocages as high performance nonlinear optical materials: a DFT study. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 33(4), 943-955.
- Asiri, A. M., Ersanlı, C. C., Şahin, O., Arshad, M. N., & Hameed, S. A.** (2016). Molecular structure, spectroscopic and quantum chemical studies of 1', 3', 3'-trimethylspiro [benzo [f] chromene-3, 2'-indoline. *Journal of Molecular Structure*, 1111, 108-117.
- Atkins, P. W., & Friedman, R. S.** (2011). *Molecular quantum mechanics*: Oxford university press.
- Baei, M. T., Peyghan, A. A., & Bagheri, Z.** (2013). Carbon nanocone as an ammonia sensor: DFT studies. *Structural Chemistry*, 24, 1099-1103.
- Bagheri, Z., & Peyghan, A. A.** (2013). DFT study of NO₂ adsorption on the AlN nanocones. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1008, 20-26.
- Banerjee, P., Thapa, R., Rajkamal, A., Chandrakumar, K., & Das, G.** (2019). First-principles identification of the origin for higher activity of surface doped carbon nanohorn: Impact on hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(41), 23196-23209.
- Baowan, D., Cox, B. J., & Hill, J. M.** (2008). Junctions between a boron nitride nanotube and a boron nitride sheet. *Nanotechnology*, 19(7), 075704.
- Berenjaghi, H. M., Mansouri, S., & Beheshtian, J.** (2021). A computational study on the BN and AlN nanocones as anode materials for K-ion batteries. *Applied surface science*, 544, 148793.
- Berger, R.** (2004). *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics.* Von Errol G. Lewars. In: Wiley Online Library.
- Boateng, E., & Chen, A.** (2020). Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage. *Materials Today Advances*, 6, 100022.
- Bourgeois, L., Bando, Y., Shinozaki, S., Kurashima, K., & Sato, T.** (1999). Boron nitride cones: structure determination by transmission electron microscopy. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 55(2), 168-177.
- Boys, S. F., & Bernardi, F.** (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics*, 19(4), 553-566.

- Cai, Y., Zhao, M., Xiao, W., & Cho, K.** (2012). A first principles study of a piece of carbon nanoribbon on nickel along the zigzag edge. *Applied surface science*, 258(15), 5835-5840.
- Cao, D., Lan, J., Wang, W., & Smit, B.** (2009). Lithium-doped 3D covalent organic frameworks: high-capacity hydrogen storage materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(26), 4730-4733.
- Chai, J.-D., & Head-Gordon, M.** (2008). Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of chemical physics*, 128(8).
- Chettri, B., Patra, P., Hieu, N. N., & Rai, D.** (2021). Hexagonal boron nitride (h-BN) nanosheet as a potential hydrogen adsorption material: A density functional theory (DFT) study. *Surfaces and Interfaces*, 24, 101043.
- Christofides, C., & Mandelis, A.** (1990). Solid-state sensors for trace hydrogen gas detection. *Journal of Applied Physics*, 68(6), R1-R30.
- Cramer, C. J., & Bickelhaupt, F.** (2003). Essentials of computational chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition In English-*, 42(4), 381-381.
- Das, S. K., Hossain, R., Hossain, K., Khandaker, J. I., & Ahmed, F.** (2021). Alkali Metal Doped Fullerene As Hydrogen Storage: A Dft Study. *Journal of Sustainable Energy*, 12(1).
- El-Barbary, A.** (2019). Hydrogen storage on cross stacking nanocones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(36), 20099-20109.
- Eliav, E.** (2013). Elementary introduction to Molecular Mechanics and Dynamics. In: Jun.
- Energy, U. D. O.** (2017). DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles.
- Eno, E. A., Louis, H., Akpainyang, P. S., Ikenyirimba, O. J., Unimuke, T. O., Offiong, O. E., & Adeyinka, A. S.** (2023). Molecular Modeling of Cu-, Ag-, and Au-Decorated Aluminum Nitride Nanotubes for Hydrogen Storage Application. *ACS Applied Energy Materials*, 6(8), 4437-4452.
- Esrafil, M. D.** (2022). Ca functionalized N-doped porphyrin-like porous C60 as an efficient material for storage of molecular hydrogen. *Journal of Molecular Modeling*, 28(1), 20.
- Esrafil, M. D., & Mousavian, P.** (2021). Efficient hydrogen storage on Al decorated C 24 N 24: a DFT study. *New Journal of Chemistry*, 45(45), 21225-21235.
- Fadlallah, M. M., Maarouf, A. A., & Soliman, K. A.** (2019). Boron nitride nanocones template for adsorbing NO₂ and SO₂: an ab initio investigation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 113, 188-193.
- Farmanzadeh, D., & Ardehjani, N. A.** (2018). Theoretical study of ozone adsorption on the surface of Fe, Co and Ni doped boron nitride nanosheets. *Applied surface science*, 444, 642-649.
- Fellah, M. F.** (2019). Pt doped (8, 0) single wall carbon nanotube as hydrogen sensor: A density functional theory study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(49), 27010-27021.
- Fernandez-Alonso, F., Bermejo, F. J., Cabrillo, C., Loutfy, R. O., Leon, V., & Saboungi, M.-L.** (2007). Nature of the bound states of molecular hydrogen in carbon nanohorns. *Physical review letters*, 98(21), 215503.
- Ferre-Vilaplana, A.** (2005). Numerical treatment discussion and ab initio computational reinvestigation of physisorption of molecular hydrogen on graphene. *The Journal of chemical physics*, 122(10).
- Frisch, A., & Foresman, J.** (1996). Exploring chemistry with electronic structure methods. *Pittsburgh PA: Gaussian Inc*, 302, 3.2.

- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., . . . Petersson, G.** (2013). Gaussian 09 citation. *Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA*.
- Ganji, M. D., Ahangari, M. G., & Khosravi, A.** (2014). Doping of carbon nanotubes with aluminum atom to improve Pt adsorption. *Applied surface science*, 290, 86-91.
- Gao, P., Li, J.-w., & Wang, G.** (2021). Computational evaluation of superalkali-decorated graphene nanoribbon as advanced hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(48), 24510-24516.
- Ge, M., & Sattler, K.** (1994). Observation of fullerene cones. *Chemical physics letters*, 220(3-5), 192-196.
- Ghambarian, M., Azizi, Z., & Ghashghaee, M.** (2020). Hydrogen detection on black phosphorene doped with Ni, Pd, and Pt: Periodic density functional calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(32), 16298-16309.
- Ghashghaee, M., Azizi, Z., & Ghambarian, M.** (2020). Theoretical insights into hydrogen sensing capabilities of black phosphorene modified through ZnO doping and decoration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(33), 16918-16928.
- Giasafaki, D., Charalambopoulou, G., Tampaxis, C., Gattia, D. M., Montone, A., Barucca, G., & Steriotis, T.** (2015). Hydrogen storage properties of Pd-doped thermally oxidized single wall carbon nanohorns. *Journal of Alloys and Compounds*, 645, S485-S489.
- Gol, A. G., Akbari, J., Khalaj, M., Mousavi-Safavi, S. M., Esfahani, S., & Farahani, N.** (2023). DFT investigation of a Zn-doped carbon nanocone for the drug delivery of methylated aspirins. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1220, 113976.
- Gopalsamy, K., & Subramanian, V.** (2014). Hydrogen storage capacity of alkali and alkaline earth metal ions doped carbon based materials: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(6), 2549-2559.
- Gotzias, A., Heiberg-Andersen, H., Kainourgiakis, M., & Steriotis, T.** (2011). A grand canonical Monte Carlo study of hydrogen adsorption in carbon nanohorns and nanocones at 77 K. *Carbon*, 49(8), 2715-2724.
- Gu, G., Wang, K., Xiong, N., Li, Z., Fan, Z., Hu, S., & Zou, X.** (2019). Template free synthesis of lithium doped three-dimensional macroporous graphitic carbon nitride for photocatalytic N₂ fixation: the effect of Li-N active sites. *Dalton Transactions*, 48(15), 5083-5089.
- Hehre, W. J.** (2003). *A guide to molecular mechanics and quantum chemical calculations* (Vol. 2): Wavefunction Irvine, CA.
- Heiberg-Andersen, H., Skjeltorp, A., & Sattler, K.** (2008). Carbon nanocones: A variety of non-crystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(47-51), 5247-5249.
- Hussain, S., Hussain, R., Mehboob, M. Y., Chatha, S. A. S., Hussain, A. I., Umar, A., . . . Ayub, K.** (2020). Adsorption of phosgene gas on pristine and copper-decorated B12N12 nanocages: a comparative DFT study. *ACS omega*, 5(13), 7641-7650.
- Iijima, S., Yudasaka, M., Yamada, R., Bandow, S., Suenaga, K., Kokai, F., & Takahashi, K.** (1999). Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns. *Chemical physics letters*, 309(3-4), 165-170.

- Iqbal, J., & Ayub, K.** (2016). Theoretical study of the non linear optical properties of alkali metal (Li, Na, K) doped aluminum nitride nanocages. *RSC advances*, 6(96), 94228-94235.
- Jena, P.** (2011). Materials for hydrogen storage: past, present, and future. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3), 206-211.
- Johnson, E. R., Keinan, S., Mori-Sánchez, P., Contreras-García, J., Cohen, A. J., & Yang, W.** (2010). Revealing noncovalent interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132(18), 6498-6506.
- Kalwar, B. A., Fangzong, W., Soomro, A. M., Naich, M. R., Saeed, M. H., & Ahmed, I.** (2022). Highly sensitive work function type room temperature gas sensor based on Ti doped hBN monolayer for sensing CO₂, CO, H₂S, HF and NO. A DFT study. *RSC advances*, 12(53), 34185-34199.
- Karikkethu Prabhakaran, P., & Deschamps, J.** (2015). Hydrogen adsorption in lithium doped MIL-101 and MIL-53 (Al) at 77 and 298 K up to 100 bar: effect of lithium concentration. *Journal of Porous Materials*, 22(4), 1073-1081.
- Karousis, N., Suarez-Martinez, I., Ewels, C. P., & Tagmatarchis, N.** (2016). Structure, properties, functionalization, and applications of carbon nanohorns. *Chemical reviews*, 116(8), 4850-4883.
- Kassaoui, M. E., Lakhali, M., Benyoussef, A., El Kenz, A., & Loulidi, M.** (2021). Enhancement of hydrogen storage properties of metal-organic framework-5 by substitution (Zn, Cd and Mg) and decoration (Li, Be and Na). *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(52), 26426-26436.
- Kessar, S. V., Singh, P., Singh, K. N., Bharatam, P. V., Sharma, A. K., Lata, S., & Kaur, A.** (2008). A Study of BF₃-Promoted ortho Lithiation of Anilines and DFT Calculations on the Role of Fluorine–Lithium Interactions. *Angewandte Chemie*, 120(25), 4781-4784.
- Kim, T. H., Bae, J., Lee, T. H., Hwang, J., Jung, J. H., Kim, D. K., . . . Ihm, J.** (2016). Room-temperature hydrogen storage via two-dimensional potential well in mesoporous graphene oxide. *Nano Energy*, 27, 402-411.
- Kobko, N., & Dannenberg, J.** (2001). Effect of basis set superposition error (BSSE) upon ab initio calculations of organic transition states. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(10), 1944-1950.
- Kohn, W., & Sham, L. J.** (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133.
- Korotcenkov, G., & Korotcenkov, G.** (2013). Sensing layers in work-function-type gas sensors. *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*, 377-388.
- Krishnan, A., Dujardin, E., Treacy, M., Hugdahl, J., Lynum, S., & Ebbesen, T.** (1997). Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature*, 388(6641), 451-454.
- Kundu, A., Trivedi, R., Garg, N., & Chakraborty, B.** (2022). Novel permeable material “yttrium decorated zeolite templated carbon” for hydrogen storage: Perspectives from density functional theory. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(66), 28573-28584.
- Kvashnin, D., Matveev, A., Lebedev, O., Yakobson, B., Golberg, D., Sorokin, P., & Shtansky, D.** (2018). Ultrasharp h-BN nanocones and the origin of their high mechanical stiffness and large dipole moment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(17), 5086-5091.

- Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M., & Bessarabov, D.** (2014). Hydrogen storage in metal-organic frameworks: a review. *Electrochimica Acta*, *128*, 368-392.
- Li, M., Wei, Y., Zhang, G., Wang, F., Li, M., & Soleymanabadi, H.** (2020). A DFT study on the detection of isoniazid drug by pristine, Si and Al doped C70 fullerenes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *118*, 113878.
- Li, X. M., Tian, W. Q., Huang, X.-R., Sun, C.-C., & Jiang, L.** (2009). Adsorption of hydrogen on novel Pt-doped BN nanotube: a density functional theory study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, *901*(1-3), 103-109.
- Li, Z., Yao, Z., Haidry, A. A., Plecenik, T., Xie, L., Sun, L., & Fatima, Q.** (2018). Resistive-type hydrogen gas sensor based on TiO₂: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, *43*(45), 21114-21132.
- Liao, M. L.** (2012). A study on hydrogen adsorption behaviors of open-tip carbon nanocones. *Journal of Nanoparticle Research*, *14*(4), 837.
- Lide, D. R., & Frederikse, H.** (1995). CRC Handbook of chemistry and physics, CRC Press. Inc, Boca Raton, FL.
- Lin, H.-J., Lu, Y.-S., Zhang, L.-T., Liu, H.-Z., Edalati, K., & Révész, Á.** (2022). Recent advances in metastable alloys for hydrogen storage: A review. *Rare Metals*, *41*(6), 1797-1817.
- Liu, C., Hu, Z., Wu, Q., Wang, X., Chen, Y., Lin, W., . . . Xu, N.** (2005). Synthesis and field emission properties of aluminum nitride nanocones. *Applied surface science*, *251*(1-4), 220-224.
- Liu, C., Hu, Z., Wu, Q., Wang, X., Chen, Y., Sang, H., . . . Xu, N.** (2005). Vapor–solid growth and characterization of aluminum nitride nanocones. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(4), 1318-1322.
- Liu, P., Zhang, H., Cheng, X., & Tang, Y.** (2016). Ti-decorated B38 fullerene: a high capacity hydrogen storage material. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(42), 19123-19128.
- Liu, Y., Brown, C. M., Neumann, D. A., Geohegan, D. B., Puretzky, A. A., Rouleau, C. M., . . . Yakobson, B. I.** (2012). Metal-assisted hydrogen storage on Pt-decorated single-walled carbon nanohorns. *Carbon*, *50*(13), 4953-4964.
- Liu, Y., Liu, C., & Kumar, A.** (2020). A selective NO sensor based on the semiconducting BC₂N nanotubes: a computational study. *Molecular Physics*, *118*(24), e1798528.
- Lu, M., Zhang, M., & Liu, H.** (2015). Predicted two-dimensional electrides: Lithium–carbon monolayer sheet. *Physics Letters A*, *379*(39), 2511-2514.
- Lu, T., & Chen, F.** (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, *33*(5), 580-592.
- Luo, H., Zhang, L., Xu, S., Shi, M., Wu, W., & Zhang, K.** (2021). NH₃, PH₃ and AsH₃ adsorption on alkaline earth metal (Be-Sr) doped graphenes: Insights from DFT calculations. *Applied surface science*, *537*, 147542.
- Luo, Y., Zhang, C., Zheng, B., Geng, X., & Debliquy, M.** (2017). Hydrogen sensors based on noble metal doped metal-oxide semiconductor: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(31), 20386-20397.
- Ma, L.-C., Sun, Y.-R., Wang, L.-C., Ma, L., & Zhang, J.-M.** (2021). Calcium decoration of boron nitride nanotubes with vacancy defects as potential hydrogen storage materials: A first-principles investigation. *Materials Today Communications*, *26*, 101985.

- Mahdy, A. E.** (2015). DFT study of hydrogen storage in Pd-decorated C60 fullerene. *Molecular Physics*, 113(22), 3531-3544.
- Miao, L.** (2006). Molecular simulations of Pd based hydrogen sensing materials.
- Mirzaei, M., Nouri, A., Giahi, M., & Meskinfam, M.** (2010). Computational NQR study of a boron nitride nanocone. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 141, 305-307.
- Mirzaei, M., Yousefi, M., & Meskinfam, M.** (2012). Chemical shielding properties for BN, BP, AlN, and AlP nanocones: DFT studies. *Superlattices and Microstructures*, 51(6), 809-813.
- Mounssef Jr, B., de Alcântara Morais, S. F., de Lima Batista, A. P., de Lima, L. W., & Braga, A. A.** (2021). DFT study of H₂ adsorption at a Cu-SSZ-13 zeolite: a cluster approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(16), 9980-9990.
- Nayak, S., Khanna, S., & Jena, P.** (1998). Evolution of bonding in Al_nN clusters: A transition from nonmetallic to metallic character. *Physical Review B*, 57(7), 3787.
- Niaz, S., Manzoor, T., & Pandith, A. H.** (2015). Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 457-469.
- Pan, Y., & Wen, M.** (2018). Ab-initio calculations of mechanical and thermodynamic properties of TM (transition metal: 3d and 4d)-doped Pt₃Al. *Vacuum*, 156, 419-426.
- Panchal, M. B., & Upadhyay, S. H.** (2014). Boron nitride nanotube-based biosensor for acetone detection: molecular structural mechanics-based simulation. *Molecular Simulation*, 40(13), 1035-1042.
- Pandyan, R. K., Seenithurai, S., Kumar, S. V., & Mahendran, M.** (2015). Magnesium hydride doped on single-walled carbon nanotubes for hydrogen adsorption. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(2), 175-180.
- Pearson, R. G.** (1986). Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 83(22), 8440-8441.
- Pearson, R. G.** (1992). The electronic chemical potential and chemical hardness. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 255, 261-270.
- Pearson, R. G.** (2005). Chemical hardness and density functional theory. *Journal of Chemical Sciences*, 117, 369-377.
- Peyghan, A. A., & Noei, M.** (2014). A theoretical study of lithium-intercalated pristine and doped carbon nanocones. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(1), 46-51.
- Pour, G. B., & Aval, L. F.** (2017). Highly sensitive work function hydrogen gas sensor based on PdNPs/SiO₂/Si structure at room temperature. *Results Phys.*, 7, 1993-1999.
- Qu, C., Qiao, L., Wang, C., Yu, S., Zheng, W., Fu, Y., & Jiang, Q.** (2008). First-principles density-functional calculations on the field emission properties of BN nanocones. *Solid state communications*, 146(9-10), 399-402.
- Razavi, F. S., Morassaei, M. S., Salehabadi, A., Salavati-Niasari, M., & Moayedi, H.** (2019). Auto-combustion synthesis, structural analysis, and electrochemical solid-state hydrogen storage performance of strontium cobalt oxide nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(59), 31183-31191.

- Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., & Liao, S.** (2017). Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 289-311.
- Rh, P., & Green, D.** (1997). Perry's chemical engineers' handbook. *McGraw-Hill*.
- Rohmann, C., Sun, Q., & Searles, D. J.** (2016). Interaction of Al, Ti, and Cu atoms with boron nitride nanotubes: a computational investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(6), 3509-3518.
- Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M.** (2003). Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, 300(5622), 1127-1129.
- Rungnim, C., Faungnawakij, K., Sano, N., Kungwan, N., & Namuangruk, S.** (2018). Hydrogen storage performance of platinum supported carbon nanohorns: A DFT study of reaction mechanisms, thermodynamics, and kinetics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(52), 23336-23345.
- Sahoo, R. K., & Sahu, S.** (2023). Hydrogen storage in Li functionalized [2, 2, 2] paracyclophane at cryogenic to room temperatures: A computational quest. *arXiv preprint arXiv:2301.03974*.
- Sahoo, T., & Kale, P.** (2021). Work Function-Based Metal–Oxide–Semiconductor Hydrogen Sensor and Its Functionality: A Review. *Advanced Materials Interfaces*, 8(23), 2100649.
- Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M.** (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9), 1121-1140.
- Sathe, R. Y., Ussama, M., Bae, H., Lee, H., & Dhilip Kumar, T. J.** (2021). Density functional theory study of Li-functionalized nanoporous R-graphyne–metal–organic frameworks for reversible hydrogen storage. *ACS Applied Nano Materials*, 4(4), 3949-3957.
- Shajahan A.S., Kalarikkal N., Garg N., Kawazo Y., Chakraborty B.** (2022). A quest to high-capacity hydrogen storage in zirconium decorated pentagraphene: DFT perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(85), 36190-36203.
- Shalabi, A., Soliman, K., & Taha, H.** (2014). A comparative theoretical study of metal functionalized carbon nanocones and carbon nanocone sheets as potential hydrogen storage materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(36), 19333-19339.
- Shang, N., Milne, W. I., & Jiang, X.** (2007). Tubular graphite cones with single-crystal nanotips and their antioxygenic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 129(28), 8907-8911.
- Sharma, V., Kagdada, H. L., Wang, J., & Jha, P. K.** (2020). Hydrogen adsorption on pristine and platinum decorated graphene quantum dot: A first principle study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(44), 23977-23987.
- Shi, S.-C., Chen, C.-F., Chattopadhyay, S., Chen, K.-H., & Chen, L.-C.** (2005). Field emission from quasi-aligned aluminum nitride nanotips. *Applied Physics Letters*, 87(7).
- Shiraz, H. G., & Tavakoli, O.** (2017). Investigation of graphene-based systems for hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 104-109.
- Shokano, G., Dehouche, Z., Galey, B., & Postole, G.** (2020). Development of a novel method for the fabrication of nanostructured Zr (x) Ni (y) catalyst to enhance the desorption properties of MgH₂. *Catalysts*, 10(8), 849.

- Shoyama, K., & Würthner, F.** (2019). Synthesis of a carbon nanocone by cascade annulation. *Journal of the American Chemical Society*, *141*(33), 13008-13012.
- Singla, M., & Jaggi, N.** (2021). Enhanced hydrogen sensing properties in copper decorated nitrogen doped defective graphene nanoribbons: DFT study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *131*, 114756.
- Singla, M., Sharma, D., & Jaggi, N.** (2021). Effect of transition metal (Cu and Pt) doping/co-doping on hydrogen gas sensing capability of graphene: A DFT study. *International Journal of Hydrogen Energy*, *46*(29), 16188-16201.
- Sjoberg, P., & Politzer, P.** (1990). Use of the electrostatic potential at the molecular surface to interpret and predict nucleophilic processes. *Journal of Physical Chemistry*, *94*(10), 3959-3961.
- Song, W., Wang, B., Wang, J.-l., Fu, L., Pu, C.-y., Xu, X.-m., . . . Li, G.-q.** (2017). Structures and Electronic Properties of Ni–Al Alloy Clusters from First-Principles Calculations. *Journal of Cluster Science*, *28*, 2575-2588.
- Sousa, S. F., Fernandes, P. A., & Ramos, M. J.** (2007). General performance of density functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, *111*(42), 10439-10452.
- Star, A., Joshi, V., Skarupo, S., Thomas, D., & Gabriel, J.-C. P.** (2006). Gas sensor array based on metal-decorated carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(42), 21014-21020.
- Stegmeier, S., Fleischer, M., & Hauptmann, P.** (2010). Thermally activated platinum as VOC sensing material for work function type gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *144*(2), 418-424.
- Sun, W., Li, Y., Yang, Y., Li, Y., Gu, C., & Li, J.** (2014). Morphology inducing selective plasma etching for AlN nanocone arrays: tip-size dependent photoluminescence and enhanced field emission properties. *Journal of Materials Chemistry C*, *2*(13), 2417-2422.
- Susi, T., Hardcastle, T. P., Hofsäss, H., Mittelberger, A., Pennycook, T. J., Mangler, C., . . . Kotakoski, J.** (2017). Single-atom spectroscopy of phosphorus dopants implanted into graphene. *2D Materials*, *4*(2), 021013.
- Tagmatarchis, N.** (2012). *Advances in carbon nanomaterials: Science and applications*: CRC Press.
- Tanaka, H., Kanoh, H., Yudasaka, M., Iijima, S., & Kaneko, K.** (2005). Quantum effects on hydrogen isotope adsorption on single-wall carbon nanohorns. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(20), 7511-7516.
- Thornton, A. W., Nairn, K. M., Hill, J. M., Hill, A. J., & Hill, M. R.** (2009). Metal–organic frameworks impregnated with magnesium-decorated fullerenes for methane and hydrogen storage. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(30), 10662-10669.
- Tsakadze, Z., Levchenko, I., Ostrikov, K., & Xu, S.** (2007). Plasma-assisted self-organized growth of uniform carbon nanocone arrays. *Carbon*, *45*(10), 2022-2030.
- Vessally, E., Alkorta, I., Ahmadi, S., Mohammadi, R., & Hosseinian, A.** (2019). A DFT study on nanocones, nanotubes (4, 0), nanosheets and fullerene C 60 as anodes in Mg-ion batteries. *RSC advances*, *9*(2), 853-862.
- Vessally, E., Behmagham, F., Massoumi, B., Hosseinian, A., & Edjlali, L.** (2016). Carbon nanocone as an electronic sensor for HCl gas: quantum chemical analysis. *Vacuum*, *134*, 40-47.

- Wang, B., Zhao, J., Shi, D., Chen, X., & Wang, G.** (2005). Density-functional study of structural and electronic properties of Al_nN (n= 2–12) clusters. *Physical Review A*, 72(2), 023204.
- Wang, C., Shen, L., & Wu, L.** (2021). Adsorption and sensing of an anticancer drug on the boron nitride nanocones; a computational inspection. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, 24(2), 151-160.
- Wang, C., Yang, J., Li, J., Luo, C., Xu, X., & Qian, F.** (2023). Solid-state electrochemical hydrogen sensors: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Wang, Q., Sun, Q., Jena, P., & Kawazoe, Y.** (2009). Potential of AlN nanostructures as hydrogen storage materials. *ACS nano*, 3(3), 621-626.
- Wu, Q., Liu, N., Zhang, Y., Qian, W., Wang, X., & Hu, Z.** (2015). Tuning the field emission properties of AlN nanocones by doping. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(5), 1113-1117.
- Wu, X., Yang, J., & Zeng, X. C.** (2006). Adsorption of hydrogen molecules on the platinum-doped boron nitride nanotubes. *The Journal of chemical physics*, 125(4).
- Xiao, L., Chu, W., Sun, W., Xue, Y., & Jiang, C.** (2017). Enhancement of hydrogen sorption on metal (Ni, Rh, Pd) functionalized carbon nanotubes: a DFT study. *Chemical Research in Chinese Universities*, 33(3), 422-429.
- Xinglin, Y., Xiaohui, L., Jiaqi, Z., Quanhui, H., & Junhu, Z.** (2023). Progress in improving hydrogen storage properties of Mg-based materials. *Materials Today Advances*, 19, 100387.
- Yadav, A., Dashora, A., Patel, N., Miotello, A., Press, M., & Kothari, D.** (2016). Study of 2D MXene Cr₂C material for hydrogen storage using density functional theory. *Applied surface science*, 389, 88-95.
- Yang, S., Liu, Y., Lei, G., Xie, Y., Peng, L., Xu, H., . . . Gu, H.** (2021). A DFT study on the hydrogen storage performance of MoS₂ monolayers doped with group 8B transition metals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(47), 24233-24246.
- Yang, W., & Parr, R. G.** (1985). Hardness, softness, and the Fukui function in the electronic theory of metals and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 82(20), 6723-6726.
- Yin, L.-C., Liang, J., Zhou, G.-M., Li, F., Saito, R., & Cheng, H.-M.** (2016). Understanding the interactions between lithium polysulfides and N-doped graphene using density functional theory calculations. *Nano Energy*, 25, 203-210.
- Yodsin, N., Runnim, C., Promarak, V., Namuangruk, S., Kungwan, N., Rattanawan, R., & Jungsuttiwong, S.** (2018). Influence of hydrogen spillover on Pt-decorated carbon nanocones for enhancing hydrogen storage capacity: A DFT mechanistic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(32), 21194-21203.
- Yodsin, N., Runnim, C., Tungkamani, S., Promarak, V., Namuangruk, S., & Jungsuttiwong, S.** (2019). DFT study of catalytic CO₂ hydrogenation over Pt-decorated carbon nanocones: H₂ dissociation combined with the spillover mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(3), 1941-1949.
- Young, D.** (2004). *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems*: John Wiley & Sons.

- Yu, G., Lyu, L., Zhang, F., Yan, D., Cao, W., & Hu, C.** (2018). Theoretical and experimental evidence for rGO-4-PP Nc as a metal-free Fenton-like catalyst by tuning the electron distribution. *RSC advances*, 8(6), 3312-3320.
- Yu, X., & Raaen, S.** (2013). The influence of potassium doping on hydrogen adsorption on carbon nanocone material studied by thermal desorption and photoemission. *Applied surface science*, 270, 364-369.
- Yu, X., Tang, Z., Sun, D., Ouyang, L., & Zhu, M.** (2017). Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications. *Progress in Materials Science*, 88, 1-48.
- Yu, X., Tverdal, M., Raaen, S., Helgesen, G., & Knudsen, K. D.** (2008). Hydrogen adsorption on carbon nanocone material studied by thermal desorption and photoemission. *Applied surface science*, 255(5), 1906-1910.
- Yudasaka, M., Iijima, S., & Crespi, V. H.** (2008). Single-wall carbon nanohorns and nanocones. *Carbon nanotubes: Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*, 605-629.
- Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M. F.** (2022). A DFT investigation of hydrogen adsorption and storage properties of Mg decorated IRMOF-16 structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128510.
- Zhang, L., Wu, P., & Sullivan, M.** (2011). Hydrogen adsorption on Rh, Ni, and Pd functionalized single-walled boron nitride nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(10), 4289-4296.
- Zhang, X., Li, J., Yan, L., Huang, S., Zhang, P., Peng, Z., . . . Zhao, C.** (2021). Ruthenium decorated 2D N-doped carbon nanocone arrays for pH-universal electrocatalytic hydrogen evolution. *Applied surface science*, 559, 149978.
- Zhao, J., Buldum, A., Han, J., & Lu, J. P.** (2002). Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles. *Nanotechnology*, 13(2), 195.
- Zhao, L., Xu, B.-Z., Jia, J., & Wu, H.-S.** (2017). A newly designed Sc-decorated covalent organic framework: A potential candidate for room-temperature hydrogen storage. *Computational Materials Science*, 137, 107-112.
- Zhao, Q., Xu, J., Xu, X., Wang, Z., & Yu, D.** (2004). Field emission from AlN nanoneedle arrays. *Applied Physics Letters*, 85(22), 5331-5333.
- Zhi, C., Bando, Y., Tang, C., & Golberg, D.** (2005). Electronic structure of boron nitride cone-shaped nanostructures. *Physical Review B*, 72(24), 245419.
- Zhou, X., Chu, W., Sun, W., Zhou, Y., & Xue, Y.** (2017). Enhanced interaction of nickel clusters with pyridinic-N (B) doped graphene using DFT simulation. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1120, 8-16.
- Zhou, X., Chu, W., Zhou, Y., Sun, W., & Xue, Y.** (2018). DFT simulation on H₂ adsorption over Ni-decorated defective h-BN nanosheets. *Applied surface science*, 439, 246-253.
- Zhu, M., Lu, Y., Ouyang, L., & Wang, H.** (2013). Thermodynamic tuning of Mg-based hydrogen storage alloys: a review. *Materials*, 6(10), 4654-4674.
- Zhu, S., Han, S., Zhang, L., Parveen, S., & Xu, G.** (2011). A novel fluorescent aptasensor based on single-walled carbon nanohorns. *Nanoscale*, 3(11), 4589-4592.

EKLER

EK A: Metal modifiye edilmiş CNC yapıların HOMO-LUMO, DOS ve ESP görüntüleri

EK B: Metal modifiye edilmiş BNNC yapıların HOMO-LUMO, DOS ve ESP görüntüleri

EK C: Metal modifiye edilmiş AINC yapıların HOMO-LUMO, DOS ve ESP görüntüleri



ÖZGEÇMİŞ

TARANMIŞ
VESİKALIK
FOTOĞRAF

Ad-Soyad : Ahmet KÖSE

Doğum Tarihi ve Yeri :

E-posta :

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2015, Okan Üniversitesi, Patlayıcı mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Laboratuvar Sorumlusu, Zade İlaç ve Kimya, 2010-2012
- Laboratuvar Sorumlusu, Tümosan Traktör, 2016-2019

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Kose, A., Yuksel, N., & Fellah, M. F. (2022). Hydrogen adsorption on Ni doped carbon nanocone. *Diamond and Related Materials*, 124, 108921 (Bilimsel Araştırma Makalesi).
- Kose, A., & Fellah, M. F. (2023). A DFT study of hydrogen adsorption on Pt modified carbon nanocone structures: Effects of modification and inclination of angles. *International Journal of Hydrogen Energy* (Bilimsel Araştırma Makalesi.)
- A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption on Ni Doped Carbon Nanocone (5th International Hydrogen Technology Congress 26-28 Mayıs 2021, sözlü bildiri)
- Hydrogen molecular adsorption on alkali metals (Li and K) CNCs: A DFT study (5th International Organic Chemistry Congress 14-17 Ekim 2021, poster bildiri)
- A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption on Pt Modified Carbon Nanocone Structures (5th International Hydrogen Technology Congress 23-26 Ocak 2022, sözlü bildiri)

DIĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Ahmet, K., YÜKSEL, N., & FELLAH, M. F. Metal-Porphyrin Complexes: A DFT Study of Hydrogen Adsorption and Storage. *Turkish Computational and Theoretical Chemistry*, 6(2), 38-48 (Bilimsel Araştırma Makalesi)
- Kose, A., Yuksel, N., & Ferdi Fellah, M. (2022). A Density Functional Theory Study on Rechargeable Mg-ion Batteries: C20 Fullerene as a Promising Anode Material. *ChemistrySelect*, 7(42), e202202921 (Bilimsel Araştırma Makalesi).
- YUKSEL, N., Ahmet, K., & Fellah, M. F. (2021). Methyl-mercaptane adsorption and sensing on Fe-/Co-graphene structures: A DFT study. *Turkish Computational and Theoretical Chemistry*, 5(2), 35-45.
- Yuksel, N., Kose, A., Düzenli, D., & Fellah, M. F. (2023). Hydrogen molecule adsorption and sensing on lanthanide (La) doped/decorated carbon nanotube and graphene structures. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 41(2).
- Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M. F. (2020). A density functional theory study of molecular hydrogen adsorption on Mg site in OFF type zeolite cluster. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34983-34992.
- Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M. F. (2022a). A Density Functional Theory study for adsorption and sensing of 5-Fluorouracil on Ni-doped boron nitride nanotube. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 137, 106183.
- Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M. F. (2022b). A DFT investigation of hydrogen adsorption and storage properties of Mg decorated IRMOF-16 structure. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 641, 128510.
- Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M. F. (2022c). Pd, Ag and Rh doped (8, 0) single-walled carbon nanotubes (SWCNTs): A DFT study on furan adsorption and detection. *Surface Science*, 715, 121939.
- Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M. F. (2022d). Sensing properties of propylene oxide on Pt and Pd doped graphene sheets: a DFT Investigation. *Sensors and Actuators A: Physical*, 344, 113726.
- Yuksel, N., Kose, A., & Fellah, M. F. (2023). Formaldehyde Adsorption and Sensing: A Density Functional Theory Study on Pd4 Nanocluster Decorated CNT Structure. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 67(1), 83-93.
- Yuksel, N., Köse, A., & Fellah, M. F. (2021). The supramolecularly complexes of calix [4] arene derivatives toward favipiravir antiviral drug (used to treatment of COVID-19): a DFT study on the geometry optimization, electronic structure and infrared spectroscopy of adsorption and sensing. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 101(1-2), 77-89.