RESEARCH ARTICLE
Eurasian J Bio Chem Sci, 9(1):32-42, 2026
https://doi.org/10.46239/ejbcs.1850233

EJBCS

Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences

Journal homepage: www.dergipark.org.tr/ejbcs

Çeşitli metallerle dekore edilmiş alüminyum katkılı altıgen bor nitrür nano levhaların hidrojen depolama özelliklerinin hesaplamalı incelenmesi

Berna Taclı*, Armağan Kınal
Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, İzmir, Türkiye

*Corresponding author : bernauslu85@gmail.com
Orcid No: https://orcid.org/0000-0001-8549-203X

Received : 27/12/2025
Accepted : 24/06/2026

To Cite / Atıf için: Taclı B, Kınal A 2026 Çeşitli metallerle dekore edilmiş alüminyum katkılı altıgen bor nitrür nano levhaların hidrojen depolama özelliklerinin hesaplamalı incelenmesi. Eurasian J Bio Chem Sci, 9(1):32-42 https://doi.org/10.46239/ejbcs.1850233

Özet: Bu çalışmada, hidrojen depolama uygulamaları açısından potansiyellerini değerlendirmek amacıyla altıgen (hekzagonal) bor nitrür ($B_{19}N_{18}$) nano levhaların alüminyum katkılı yapıları (Al-hBN); alkali (Li^+, Na^+, K^+), toprak alkali (Mg^{2+}, Ca^{2+}) ve dördüncü periyot geçiş metali (Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}) katyonları ile tek atom dekorasyonu yoluyla modifiye edilmiştir. Yapısal kararlılık, adsorpsiyon enerjileri ve elektronik özellikleri incelemek için yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT) hesaplamaları, Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) değiş-korelasyon fonksiyoneli ve def2-SVP baz seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Termodinamik kararlılık analizleri, tüm dekorasyonlu sistemlerin negatif toplam elektronik ve termal entalpi değerleri sergileyerek termodinamik olarak kararlı yapıların oluştuğunu göstermektedir. Hidrojen adsorpsiyon özellikleri; adsorpsiyon enerjileri, bağ uzunlukları ve sınır moleküler orbital (FMO) analizi ile incelenen moleküler orbital özellikleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Sc^{3+}, Fe^{3+} ve Co^{3+} dekorasyonlu Al-hBN yüzeylerinde elde edilen adsorpsiyon enerjileri sırasıyla 0,42, 0,56 ve 0,58 eV/H_2 olup, bu değerler hidrojenin oda sıcaklığında tersinir olarak adsorplanabilmesi için önerilen optimum aralık (~0,2 ila 0,6 eV/H_2) içerisindedir. Buna karşın, Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} ve Zn^{2+} dekorasyonlu sistemlerde pozitif Gibbs adsorpsiyon serbest enerji değerleri, kısa adsorpsiyon mesafeleri ve geniş bant aralığı nedeniyle hidrojen adsorpsiyonunun zayıf veya termodinamik olarak elverişsiz olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, uygun metal dekorasyonu ile birleştirilen Al-hBN nano levhalarının, verimli, hafif ve geri dönüştürülebilir hidrojen depolama malzemeleri için umut verici adaylar olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: altıgen bor nitrür nano levhalar, alüminyum katkılı dekorasyon, hidrojen depolama, DFT

Computational investigation of hydrogen storage properties of several metal decorated aluminum-doped hexagonal boron nitride nanosheets

Abstract: In this study, aluminum-doped structures (Al-hBN) of hexagonal boron nitride ($B_{19}N_{18}$) nanosheets were modified via single-atom decoration with alkali (Li^+, Na^+, K^+), alkaline earth (Mg^{2+}, Ca^{2+}), and fourth-period transition metal cations (Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}) in order to evaluate their potential for hydrogen storage applications. Density functional theory (DFT) calculations using the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional and def2-SVP basis set were performed to investigate structural stability, adsorption energies, and electronic properties. Thermodynamic stability analyses revealed that all decorated systems exhibit negative total electronic and thermal enthalpy values, confirming their thermodynamic feasibility. Hydrogen adsorption features were assessed considering adsorption energies, bond lengths, and molecular orbital properties examined via frontier molecular orbital (FMO) analysis. Adsorption energies obtained for Sc^{3+}, Fe^{3+}, and Co^{3+} decorated Al-hBN surfaces are 0,42, 0,56, and 0,58 eV/H_2, respectively, which fall within the suggested optimal range (~0,2 to 0,6 eV/H_2) for reversible hydrogen adsorption at room temperature. In contrast, Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} and Zn^{2+} decorated systems show weak or thermodynamically unfavorable hydrogen adsorption due to positive Gibbs adsorption free energy values, short adsorption distances, and wide energy gaps. Overall, this study suggests that Al-hBN nanosheets, when combined with appropriate transition metal decoration, can serve as promising candidates for lightweight, stable, and recyclable hydrogen storage materials.

Keywords: hexagonal boron nitride nanosheets, aluminum-doped decoration, hydrogen storage, DFT

© EJBCS. All rights reserved.

1. Giriş

Sanayileşmenin erken dönemlerinden bu yana enerji sistemleri, çevresel etkilerine rağmen büyük ölçüde fosil yakıtlara dayanmıştır. Küresel emisyonlar tarihsel olarak yüksek seviyelerde seyretmeye devam etmektedir: enerji kaynaklı CO_2 emisyonları 2024 yılında yaklaşık 37,8 milyar ton (Gt) (IEA 2025), fosil kaynaklı CO_2 emisyonları ise yaklaşık 37,4 milyar ton (Gt) (Friedlingstein ve ark. 2025) olarak gerçekleşmiştir. Bu değerlendirmeler, emisyonların 2025'in başlarına kadar yüksek seviyelerde kaldığını ve düşük karbonlu enerji taşıyıcıları ile depolama teknolojilerinin ölçeklenebilir biçimde geliştirilmesi gerekliliğini vurgulamaktadır.

Moleküler hidrojen (H_2), yalnızca su üretmesi ve yüksek özgül enerji değerine sahip olması nedeniyle cazip bir ikincil enerji taşıyıcısıdır — yaklaşık 120 MJ kg^{-1} (alt ısıl değeri, LHV) veya 142 MJ kg^{-1} (üst ısıl değeri, HHV). Kütle bazında, bu değer benzininkinin (~44-46 MJ kg^{-1}, LHV) yaklaşık üç katıdır. Ancak, hidrojenin düşük hacimsel enerji yoğunluğu, pratik sistemler için temel malzeme depolama sorununu ortaya çıkarmaktadır (Møller ve ark. 2017; U.S. Department of Energy 2025).

Aday malzemeler arasında, iki boyutlu (2B) yapılar yüksek yüzey/kütle oranları, kusur veya katkılama yoluyla ayarlanabilir adsorpsiyon bölgeleri ve iki yüzeyli fonksiyonelleştirme olasılıkları sayesinde hidrojen depolama açısından dikkat çekicidir. Bu sınıfta, hekzagonal bor nitrür nano levhalar termal ve kimyasal kararlılıkları, mekanik dayanıklılıkları ve grafen benzeri örgü yapıları sayesinde gaz adsorpsiyonu ve hidrojen depolama için yoğun biçimde araştırılmıştır (Zhang ve ark. 2017; Kovalskii ve ark. 2024).

Bor nitrür (BN) nanoyapılar, hidrojen depolama amacıyla incelenen ilk karbon dışı nanomalzemeler arasındadır. BN nanotüplerinin (BNNT) kararlılığı 1994 yılında öngörülmüş, sentezleri ise 1995'te karbon içermeyen ark deşarjı yöntemiyle gerçekleştirilmiştir (Rubio ve ark. 1994; Chopra ve ark. 1995). Sonraki çalışmalar, yüksek basınç altında hidrojen tutulumu ve heteroatom katkılı (örneğin oksijen) BN nano yapılarla adsorpsiyonun iyileştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Ma ve ark. 2002; Lei ve ark. 2014). Bu araştırmalar, saf BN'nin H_2'yi zayıf biçimde (fiziksel adsorpsiyon) bağladığını ve tersinir, ortam koşullarına yakın performansın genellikle eğrilik, kusur, katkı veya metal dekorasyonu gibi stratejiler gerektirdiğini göstermektedir. Yoğun Al katkılı BNNT için yapılan teorik çalışmalar da moleküler adsorpsiyon rejiminin korunurken yüksek gravimetrik hidrojen depolama kapasitesi elde edilebileceğini göstermektedir. Özellikle, Al katkılı zigzag (5,0) ve sandalye (3,3) BNNT yapılarına ilişkin hesaplamalar, sırasıyla %8,6 ve %9,4 gravimetrik hidrojen depolama kapasitesine ulaşılabileceğini öngörmektedir; bu değerler, ABD Enerji Bakanlığı'nın ağırlıkça %6,5 hedefinin üzerinde olup, Al katkısının hidrojen depolama kapasitesini artırmada etkili olduğunu göstermektedir (Noura ve ark. 2020). Ayrıca, geçiş metali (örneğin Ni veya Rh) ile dekore edilmiş hekzagonal BN yüzeylerinde daha güçlü kimisorpsiyon gözlenmekte; özellikle Rh için ilk H_2 molekülünün ayrıştığı ve molekül başına 0,7-1,6 eV arasında enerji değerleri bildirilmektedir (Venkataramanan ve ark. 2009).

H_2 adsorpsiyon enerjilerinin, oda sıcaklığında tersinir adsorpsiyonun sağlanabilmesi için, molekül başına ~0,2-0,6 eV aralığında olması gerektiği çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir. (Kim ve ark. 2006; Meng ve ark. 2007; Gao ve ark. 2014). Bu karşılaştırmalar, BN-tabanlı malzemelerin bağlanma enerjisi, tersinirlik, aktif bölge yoğunluğu ve kararlılık arasında dikkatli bir denge kurulması gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada, Al katkılı hekzagonal bor nitrür nano levhalar üzerine alkali (Li^+, Na^+, K^+), toprak alkali (Mg^{2+}, Ca^{2+}) ve 3d geçiş metal katyonlarının (Sc^{3+}–Zn^{2+}) tek atom dekorasyonlarının etkileri, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları ile incelenmiştir. Amaç; Al katkısının yapısal ve elektronik özellikler üzerindeki etkilerini nicel olarak belirlemek, H_2 adsorpsiyon termodinamiği ve tercih edilen adsorpsiyon motiflerini ortaya koymak, farklı metal modifikasyonlarını sistematik olarak karşılaştırarak H_2 etkileşimini artırmaya yönelik tasarım ilkeleri elde etmektir. Elde edilen bulgular, hafif, kararlı ve geri dönüştürülebilir 2B hekzagonal BN tabanlı adsorbanların hidrojen depolama uygulamaları için rasyonel tasarımına rehberlik etmeyi amaçlamaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Hesapsal Detaylar

Bu çalışmadaki tüm hesaplamalar, Gaussian 09 yazılım paketinde (Frisch ve ark. 2013) uygulandığı gibi yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öz-uyumlu alan (SCF) hesaplamalarında enerji konverjans kriteri yaklaşık olarak 10^{-8} au olarak belirlenmiş, geometri optimizasyonlarında ise Gaussian 09 programının varsayılan konverjans toleransları uygulanmıştır. Moleküler sistemlerin görselleştirilmesi ve yapısal modellemesinde GaussView 6.0 kullanılmıştır. Geometri optimizasyonları ve elektronik yapı hesaplamaları, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) fonksiyoneline sahip genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) (Perdew ve ark. 1996) ve def2-SVP baz kümesi (Weigend ve Ahlrichs 2005), metallerle dekore edilmiş Al-hBN nano levha hesaplamalarında kullanılmıştır. Bu baz seti, ana grup elementleri ve geçiş metalleri içeren orta büyüklükteki sistemler için hesaplama maliyeti ile doğruluk arasında uygun bir denge sağlaması nedeniyle tercih edilmiştir. Ayrıca def2 ailesi baz setleri, geçiş metali içeren sistemlerin yapısal ve elektronik özelliklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Weigend ve Ahlrichs, 2005). Yapısal kararlılığı ve elektronik özellikleri değerlendirmek için; önce Al-hBN ($Al\text{-}B_{18}H_{15}N_{18}$) nano levhalar, ardından hidrojenli yapıları ve hidrojen adsorpsiyonu üzerindeki etkiyi değerlendirmek için çeşitli metal katyonlarıyla dekore edilmiş bileşikleri incelenmiştir. Her dekore edilmiş sistem için geometri optimizasyonları yapılarak, optimize edilen tüm yapıların gerçek minimum enerji geometrileri olduğu, aynı teorik düzeyde gerçekleştirilen frekans analizleri ile doğrulanmıştır. Hesaplanan titreşim frekanslarında herhangi bir sanal (imaginary) frekans

gözlenmemiştir; bu durum elde edilen yapıların potansiyel enerji yüzeyindeki yerel minimumlara karşılık geldiğini göstermektedir

Geçiş metali içeren sistemlerde elektronik temel durumun doğru tanımlanabilmesi amacıyla, her bir katyon için olası tüm spin çoklukları (2S+1) sistematik olarak taranmış ve enerji açısından en kararlı durum belirlenmiştir. Bu inceleme sonucunda V^{3+} (d^2, triplet, 2S+1=3), Cr^{2+} (d^4, quintet, 2S+1=5; yüksek-spin durumu), Fe^{3+} (d^5, sextet, 2S+1=6; yüksek-spin durumu) ve Cu^{2+} (d^9, dublet, 2S+1=2) konfigürasyonları en kararlı yapı olarak seçilmiştir. Co^{3+} (d^6) için singlet (düşük-spin) ve quintet (yüksek-spin) durumları ayrı ayrı optimize edilmiş; singlet durumun ~0,3 eV daha kararlı olduğu belirlenerek bu seçim benimsenmiştir. Ni^{2+} (d^8) için singlet (kare-düzlem benzeri koordinasyon) ve triplet alternatifleri sınanmış, singlet durumun daha kararlı olduğu saptanmıştır. Sc^{3+} (d^0), Ti^{4+} (d^0), Mn^{7+} (d^0), Cu^{+} (d^{10}), Zn^{2+} (d^{10}) ve s-blok katyonları (Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) için singlet (kapalı kabuk) durumu doğal olarak benimsenmiştir. Tüm açık-kabuklu hesaplamalar sınırlamasız (unrestricted) DFT formalizmiyle gerçekleştirilmiş; elde edilen $\langle S^2 \rangle$ değerlerinin teorik beklenen değerlerden sapması ihmal edilebilir düzeyde (≤ %2) kalmış ve böylece spin kontaminasyonunun anlamlı bir hata kaynağı oluşturmadığı doğrulanmıştır. Tüm geometri optimizasyonları ve frekans analizleri ilgili spin çokluklarında gerçekleştirilmiştir. Ardından adsorpsiyon enerjilerini ve HOMO-LUMO enerji boşluğu gibi elektronik özellikleri belirlemek için enerji hesaplamaları yapılmıştır.

H_2 moleküllerinin tüm incelenen yüzeylerdeki adsorpsiyon davranışı analiz edilerek değerlendirilmiş; metallerle dekore edilmiş Al-hBN nano levhaların adsorpsiyon enerjisi ise Denklem (1) kullanılarak nicel olarak belirlenmiştir (Weigend ve Ahlrichs 2005).

$$E_{ads} = E_{H2+yüzey} - (E_{H2} + E_{yüzey}) \quad (1)$$

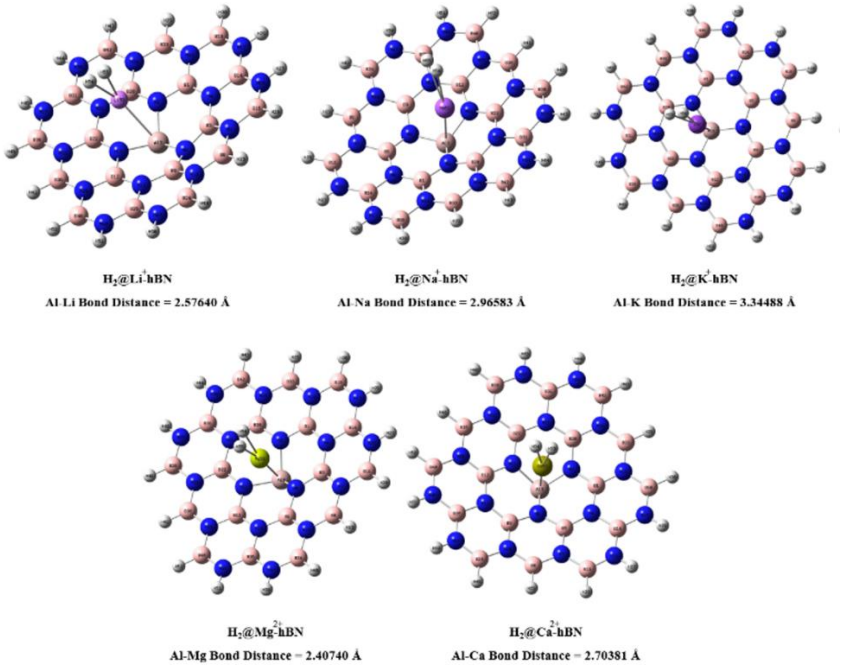
Bu denklemde, $E_{H2+yüzey}$, H_2 adsorpsiyonundan sonra sistemin toplam enerjisidir, E_{H2}, izole edilmiş H_2 molekülünün enerjisi ve $E_{yüzey}$, H_2 adsorpsiyonundan önce Al-hBN nano levhaların toplam enerjisidir.

Bu çalışmada kullanılan PBE fonksiyoneli doğası gereği uzun menzilli dispersiyon etkileşimlerini açıkça içermemekle birlikte, incelenen sistemlerde adsorpsiyon enerjisinin temel kaynağı katyon-H_2 arasındaki elektrostatik etkileşim ve orbital örtüşmesi olduğundan, dispersiyon katkısının kalitatif eğilimleri değiştirmeyeceği değerlendirilmektedir. Adsorpsiyon enerjilerinin baz seti üst üste binme hatası (BSSE) düzeltmesi olmaksızın raporlandığı; def2-SVP baz setinin orta büyüklükteki bir baz olması nedeniyle BSSE katkısının mutlak değerleri bir ölçüde etkileyebileceği, ancak metaller arasında karşılaştırmalı eğilimleri korumasının beklendiği belirtilmelidir. Bu hususlar gelecekteki çalışmalarda daha büyük baz setleri (def2-TZVP) ve ampirik dispersiyon düzeltmeleri (D3) ile birlikte ele alınacaktır.

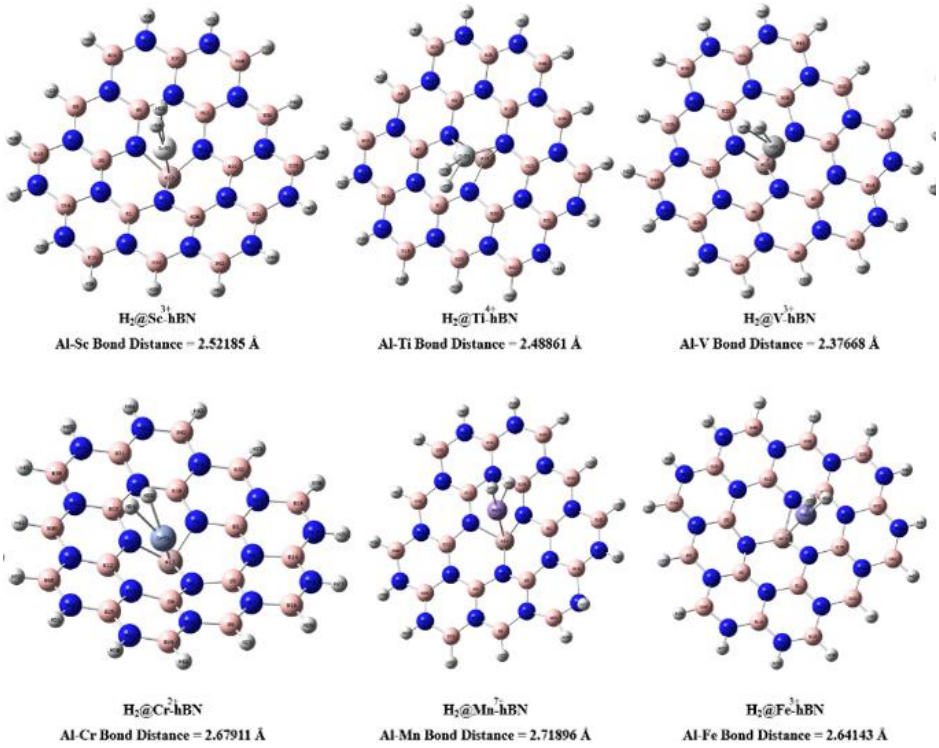
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yapısal ve Enerjetik Analiz

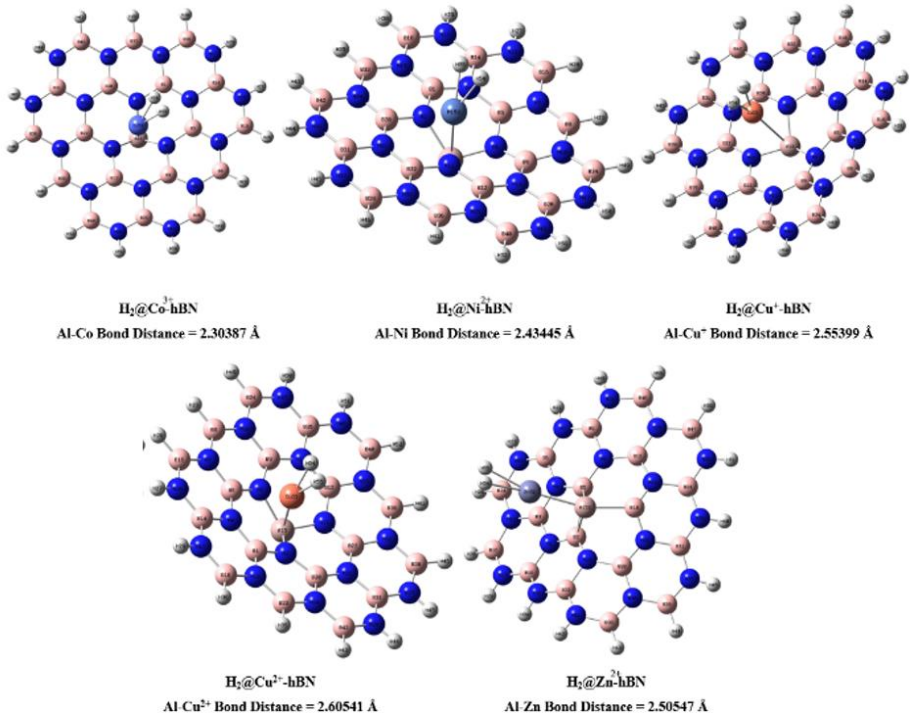
Çeşitli metal katyonları ile dekore edilmiş Al-hBN nano levhaların üzerinde H_2 molekülü adsorpsiyonunun geometrik optimizasyonları, def2-SVP düzeyinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1–3).



Şekil 1. Alkali metal (Li^+, Na^+ ve K^+) ve toprak alkali metal (Mg^{2+} ve Ca^{2+}) dekorasyonlu Al-hBN nano levhaların hidrojen molekülü adsorpsiyonunun optimize edilmiş geometrileri



Şekil 2. Geçiş metal dekorasyonlu (Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{7+} ve Fe^{3+}) Al-hBN nano levhaların hidrojen molekülü adsorpsiyonunun optimize edilmiş geometrileri



Şekil 3. Geçiş metal dekorasyonlu (Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{+}, Cu^{2+} ve Zn^{2+}) Al-hBN nano levhaların hidrojen molekülü adsorpsiyonunun optimize edilmiş geometrileri

Tablo 1. 298 K sıcaklık ve 1 atm basınçta PBE/def2-SVP düzeyinde hesaplanan elektronik ve termal entalpilerin ve serbest enerjilerin toplamı, mutlak adsorpsiyon enerjisi($|\Delta H_{ads}|$), adsorpsiyon serbest enerjisi (ΔG_{ads}), HOMO-LUMO enerjileri (E_{HOMO}, E_{LUMO}) ve enerji boşluğu (E_{gap}) değerleri.

Bileşikler	Elektronik ve termal entalpilerin toplamı*(au)*	Elektronik ve termal serbest enerjilerin toplamı*(au)*	$\|\Delta H_{ads}\|$ *(eV)*	ΔG_{ads} *(eV)*	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
H_2@Li^+-Al-hBN	-1691,41	-1691,51	0,12	0,05	-10,12	-5,09	5,02
H_2@Na^+-Al-hBN	-1846,05	-1846,15	0,08	0,14	-10,07	-4,85	5,22
H_2@K^+-Al-hBN	-2283,62	-2283,72	0,02	0,04	-10,00	-4,53	5,47
H_2@Mg^{2+}-Al-hBN	-1883,44	-1883,53	0,46	-0,18	-13,08	-10,29	2,78
H_2@Ca^{2+}-Al-hBN	-2360,93	-2361,02	0,20	0,04	-13,04	-9,59	3,44
H_2@Sc^{3+}-Al-hBN	-2443,51	-2443,60	0,42	-0,14	-16,08	-14,35	1,73
H_2@Ti^{4+}-Al-hBN	-2531,52	-2531,61	0,63	-0,33	-19,28	-18,53	0,74
H_2@V^{3+}-Al-hBN	-2626,63	-2626,71	1,25	-0,90	-16,22	-14,73	1,48
H_2@Cr^{2+}-Al-hBN	-2726,36	-2726,45	0,73	-0,38	-19,11	-18,70	0,42
H_2@Mn^{7+}-Al-hBN	-2830,42	-2830,51	0,99	-0,60	-27,95	-27,25	0,69
H_2@Fe^{3+}-Al-hBN	-2946,31	-2946,40	0,56	-0,20	-15,55	-15,12	0,43
H_2@Co^{3+}-Al-hBN	-3065,30	-3065,38	0,58	-0,26	-16,22	-14,70	1,52
H_2@Ni^{2+}-Al-hBN	-3191,35	-3191,43	0,74	-0,38	-13,09	-11,38	1,70
H_2@Cu^+-Al-hBN	-3323,93	-3324,02	0,67	-0,34	-10,14	-5,35	4,79
H_2@Cu^{2+}-Al-hBN	-3323,52	-3323,61	0,60	-0,30	-13,18	-8,34	4,84
H_2@Zn^{2+}-Al-hBN	-3462,31	-3462,40	0,24	0,06	-12,31	-9,27	3,03

H_2 molekülünün adsorpsiyonundan sonra, tüm metallerle dekore edilmiş Al-hBN kompleksleri yapısal bütünlüklerini korumakta ve bu da termodinamik kararlılığa işaret etmektedir. Bununla birlikte, ΔG_{ads} değerleri, adsorpsiyon süreçlerinin yalnızca belirli metal katkılı sistemler için termodinamik olarak uygun olduğunu göstermektedir. Özellikle, Mg^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^+, Cu^{2+} katkılı bileşiklerde negatif; Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} ve Zn^{2+} katkılı bileşiklerde ise pozitif değerler gözlenmiştir ve bu da daha az kendiliğinden adsorpsiyonu göstermektedir. (Tablo 1)

Literatürde BN tabanlı hidrojen depolama sistemleri için bildirilen adsorpsiyon enerjileri ile kıyaslandığında, bu çalışmada elde edilen sonuçların rekabetçi olduğu görülmektedir. Örneğin; Rh-dekore BN yüzeyleri için 0,7–1,6 eV/H_2 aralığında rapor edilen adsorpsiyon enerjileri, hidrojenin yüzeye güçlü bağlandığına işaret etmektedir (Venkataramanan ve ark. 2009). Al katkılı BN nanotüpler üzerinde gerçekleştirilen teorik çalışmalarda ise yüksek gravimetrik kapasitelere ulaşılabildiği, ancak hidrojen adsorpsiyonunun büyük ölçüde katkı merkezlerinin niteliğine bağlı olduğu bildirilmiştir (Noura ve ark. 2020).

Bu çalışmada Sc^{3+} (d^0), Fe^{3+} (d^5) ve Co^{3+} (d^6) dekorasyonlu Al-hBN sistemleri için hesaplanan 0,42–0,58 eV/H_2 aralığındaki adsorpsiyon enerjileri, literatürde oda sıcaklığında tersinir hidrojen depolama için önerilen optimum aralıkla tam bir uyum sergilemektedir (Kim ve ark. 2006; Meng ve ark. 2007). Söz konusu katyonların H_2 ile dengeli bir etkileşim kurabilmesi, Kubas-tipi etkileşim çerçevesinde değerlendirilmektedir: H_2 σ-bağ orbitalinden metal merkezinin boş orbitallerine yönelik elektron donasyonu ile metal merkezinden H_2 σ* anti-bağ orbitaline yönelik geri-bağlanma arasındaki denge, ne çok zayıf (tutmayan) ne de çok güçlü (geri salınamayan) etkileşim oluşturmaktadır. Sc^{3+} için bu denge, tamamen boş d kabuğunun yalnızca σ-donasyonu üzerinden sağlanırken; Fe^{3+} ve Co^{3+} için kısmen dolu d orbitalleri hem donasyona hem geri-bağlanmaya katılarak ılımlı bir bağlanma rejimi sunmaktadır. Buna karşılık V^{3+} (d^2, 1,25 eV/H_2) ve Mn^{7+} (d^0, 0,99 eV/H_2) sistemlerinde adsorpsiyon enerjilerinin optimum aralığın üzerine çıkması, V^{3+} için d-orbitallerinin H_2 σ* ile güçlü orbital örtüşmesinden, Mn^{7+} için ise yüksek formal yükün (+7) yarattığı kuvvetli elektrostatik çekim ve yüksek polarizasyon etkisinden kaynaklanmaktadır. Her iki durumda da yüzey ile H_2 arasındaki etkileşimin güçlenmesi, desorpsiyon sürecinin kinetik olarak engellenmesi riskini doğurmakta ve oda sıcaklığında tersinirliği zayıflatmaktadır.

Şekil 1–3'te gösterildiği gibi, en kısa adsorpsiyon mesafeleri Cu^+, Cu^{2+}, Ni^{2+} ve Co^{3+} ile dekore edilmiş bileşiklerde gözlemlenmiştir (~2,30–2,60 Å). K^+(~3,34 Å) ve Na^+(~2,96 Å) ile dekore edilmiş bileşiklerde daha uzun mesafeler gözlenmekte ve bu da daha zayıf van der Waals etkileşimleri sonucunu desteklemektedir. Bu bulgular, enerji adsorpsiyon eğilimleriyle tutarlıdır.

Tablo 1 incelendiğinde, H_2 adsorpsiyon davranışının metal türü ve metalin elektronik özelliklerine güçlü bir şekilde bağlı olduğu görülmektedir. Alkali metaller (Li^+, Na^+ ve K^+) ile dekore edilmiş sistemlerde adsorpsiyon enerjileri sırasıyla 0,12, 0,08 ve 0,02 eV olarak hesaplanmıştır. İyon yarıçapının artmasıyla adsorpsiyon enerjisinde gözlenen bu

azalış, metal merkezinin elektrostatik polarizasyon etkisinin zayıflaması ve H_2 molekülü ile yüzey arasındaki etkileşimin azalmasıyla açıklanabilir. Bu da fiziksel adsorpsiyon potansiyelini ve oda sıcaklığında hidrojenin zayıf şekilde tutulduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, Ca^{2+} ve Zn^{2+} dekorasyonlu yapılarda da düşük adsorpsiyon enerjileri ve pozitif Gibbs serbest enerji değerleri elde edilmiştir. Buna karşılık; geçiş metalleriyle (özellikle Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+} ve Ni^{2+}) dekore edilmiş sistemlerde adsorpsiyon enerjileri belirgin şekilde artmaktadır. Bu durum, geçiş metallerinin kısmen dolu d-orbitallerinin H_2 molekülü ile daha etkin bir elektronik etkileşim kurabilmesinden kaynaklanmaktadır.

Ayrıca, HOMO-LUMO enerji boşluğu (E_{gap}) ile adsorpsiyon davranışı arasında belirgin bir korelasyon mevcuttur. Alkali metal dekorasyonlu sistemlerdeki 5 eV'un üzerindeki geniş enerji boşlukları düşük kimyasal reaktiviteye işaret ederken; geçiş metal dekorasyonlu yapılarda bu boşluğun 0,42–1,73 eV aralığına daralması, yüzey reaktivitesinin arttığını göstermektedir. Özellikle Cr^{2+} (0,42 eV) ve Fe^{3+} (0,43 eV) sistemlerindeki dar enerji boşlukları, yüzey ile H_2 arasındaki yük transferini ve elektronik etkileşimi desteklemektedir. Öte yandan, yüksek adsorpsiyon enerjisi verimli hidrojen adsorpsiyonu performansı açısından tek başına yeterli bir kriter değildir. V^{3+} (1,25 eV/H_2), Mn^{7+} (0,99 eV/H_2) ve Ni^{2+} (0,74 eV/H_2) sistemlerinde adsorpsiyon enerjilerinin önerilen optimum aralığın üzerinde olması, hidrojenin yüzeye aşırı bağlanmasına ve desorpsiyon sürecinin kinetik olarak zorlaşmasına neden olabilir. Buna karşın; Mg^{2+}, Sc^{3+}, Fe^{3+} ve Co^{3+} dekorasyonlu sistemler, hem negatif Gibbs serbest enerji değerleri hem de verimli hidrojen adsorpsiyonu için ideal kabul edilen 0,2–0,6 eV/H_2 aralığındaki adsorpsiyon enerjileriyle en dengeli adaylar olarak öne çıkmaktadır. Bu sonuçlar, Al-hBN tabanlı sistemlerinde metal seçiminin adsorpsiyon performansını belirleyen temel faktörlerden biri olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu noktada belirtilmesi gereken bir husus, çalışmada incelenen bazı yüksek formal yükseltgenme basamaklarının (özellikle Mn^{7+}) gerçek deneysel koşullarda serbest katyon olarak değil yalnızca okso-anyon kompleksleri (örn. MnO_4^-) içinde gözlemlenebildiğidir. Bu nedenle Mn^{7+} dekorasyonuna ilişkin sonuçlar, sistematik karşılaştırma amacıyla araştırılan bir teorik sınır durum olarak yorumlanmalıdır; pratik bir sentez senaryosunu yansıtmamaktadır. Diğer katyonlar (Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+}) tipik koordinasyon kimyasında erişilebilir oksidasyon durumlarını temsil etmekte olup pratik açıdan anlamlıdır.

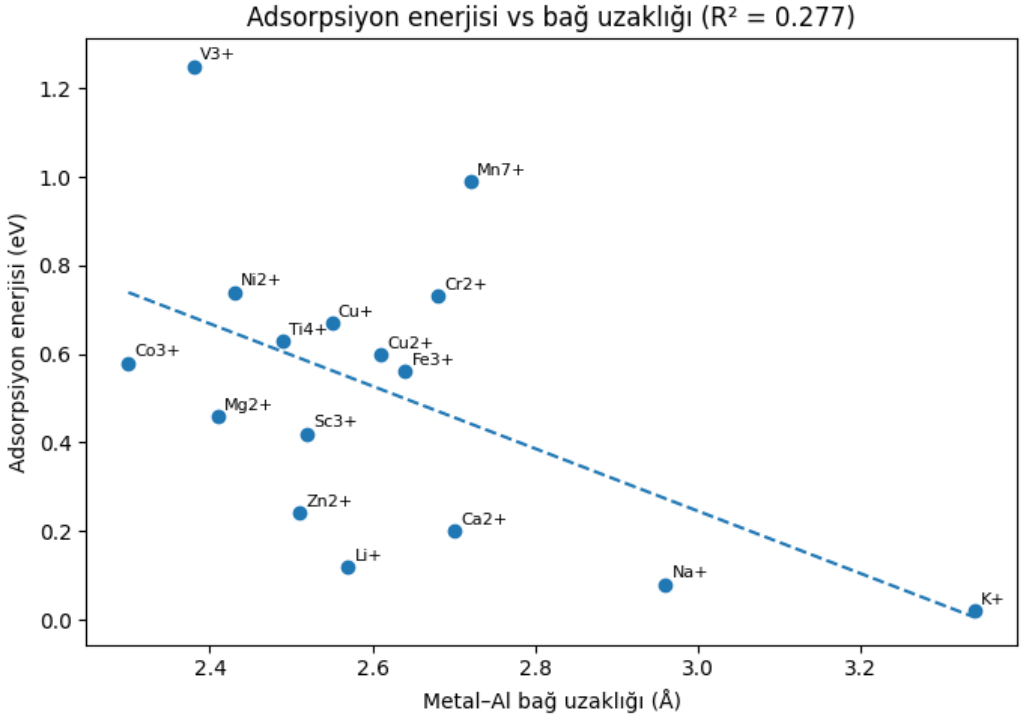
Adsorpsiyon sırasında elektronik etkileşimlerin değerlendirilmesi amacıyla Mulliken yük dağılımları incelenmiştir (Tablo 2). Daha ayrıntılı orbital katkılarının belirlenmesinde PDOS/NBO analizleri faydalı olmakla birlikte, bu analizler gelecekteki çalışmalarda planlanmaktadır. Bu çalışmanın temel amacı farklı metal dekorasyonlarının adsorpsiyon performanslarını karşılaştırmak olduğundan, elektronik yapı değerlendirmeleri HOMO-LUMO ve Mulliken analizleri ile sınırlandırılmıştır.

Tablo 2'de sunulan Mulliken yük transferi analizi, H_2 adsorpsiyonunu takiben incelenen tüm sistemlerde metal merkezindeki Mulliken yükünün azaldığını ortaya koymaktadır. Metal yükünde meydana gelen bu azalış (Δq), adsorpsiyon esnasında elektron yoğunluğunun yeniden dağıldığına ve H_2 molekülü ile metal merkezi arasında etkin bir elektronik etkileşimin gerçekleştiğine işaret etmektedir. En yüksek yük değişimleri Mg^{2+}(-0,30 e), Cu^{2+}(-0,30 e), Cr^{2+}(-0,28 e), Mn^{7+}(-0,28 e) ve Cu^{+}(-0,28 e) konfigürasyonlarında gözlenirken; en düşük değişimler, Zn^{2+}(-0,05 e) ve K^{+}(-0,07 e) modifikasyonlarında elde edilmiştir. Sc^{3+}, Fe^{3+} ve Co^{3+} merkezlerinin pozitif yüklerinde sırasıyla 0,18, 0,23 ve 0,24 e'lik bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinde metal merkezleri ile hidrojen molekülü arasında elektron yoğunluğunun yeniden dağıldığını ve kayda değer bir yük transferi gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Bu sonuçlar, söz konusu sistemlerde gözlenen uygun adsorpsiyon enerjileri (0,42–0,58 eV/H_2) ile uyumludur.

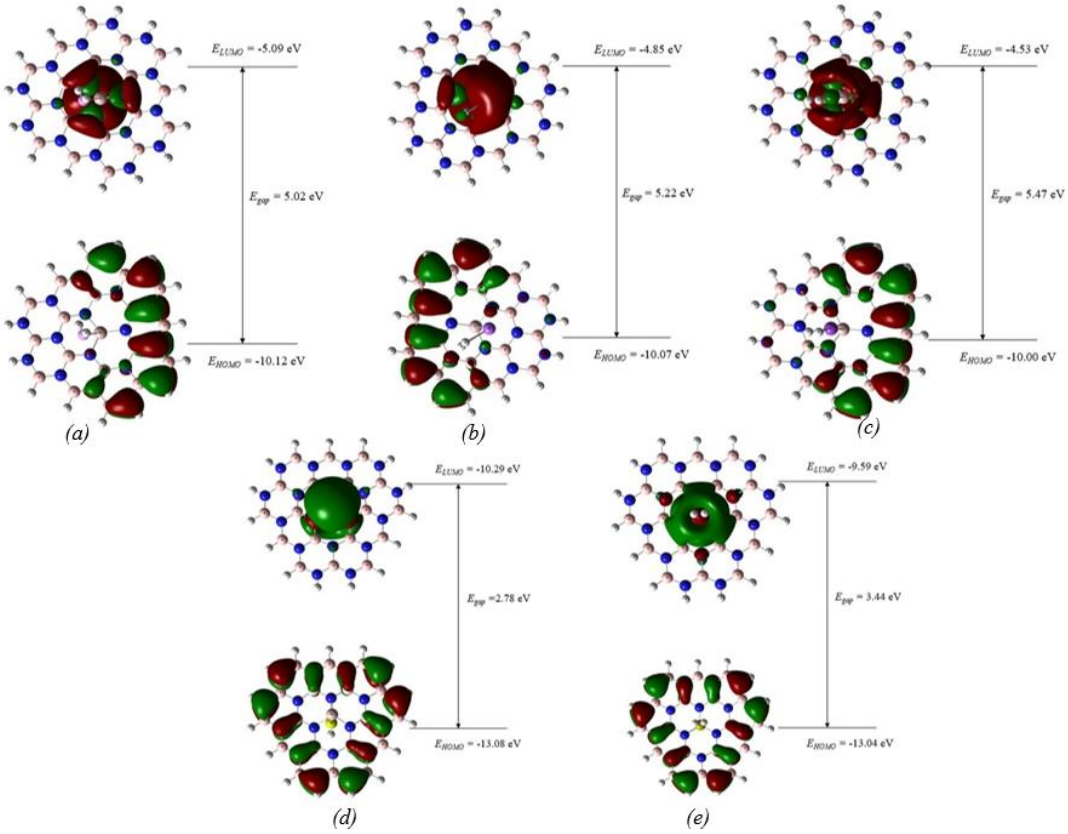
Mulliken yük transferi (|Δq|) ve adsorpsiyon enerjisi (|ΔH_ads|) arasındaki ilişki incelendiğinde, alkali ve toprak alkali sınırında (Zn^{2+}, K^{+}, Na^{+}) düşük yük transferinin düşük adsorpsiyon enerjisine ve geçiş metalleri sınırında ise belirgin yük transferine eşlik eden orta-yüksek adsorpsiyon enerjisine genel olarak işaret ettiği görülmektedir. Ancak bu paralellik kesin bir nicel bağlanım niteliği taşımamaktadır: örneğin Mg^{2+} (Δq = -0,30 e, |ΔH_ads| = 0,46 eV) ile Cu^{2+} (Δq = -0,30 e, |ΔH_ads| = 0,60 eV) ve Mn^{7+} (Δq = -0,28 e, |ΔH_ads| = 0,99 eV) örneklerinde aynı yük transferine farklı adsorpsiyon enerjileri eşlik etmektedir. Bu durum, yük transferinin adsorpsiyona katkı sağlayan ana bileşenlerden biri olduğunu, fakat metal merkezinin formal yükü, d-elektron sayısı ve Kubas tipi orbital etkileşimlerinin de eşzamanlı belirleyici roller üstlendiğini göstermektedir. Geçiş metali dekorasyonlu yapılarda kısmen dolu d-orbitallerinin H_2 ile σ-donasyon/π*-geri bağlanma etkileşimine girerek adsorpsiyonu kararlı kıldığı; alkali ve d^{10} kapalı kabuklu sistemlerde ise bu mekanizmanın işletilemediği için zayıf etkileşimin gözlendiği anlaşılmaktadır.

Tablo 2. H_2 adsorpsiyonu öncesi ve sonrası sistemlerdeki metal merkezinin Mulliken yükleri.

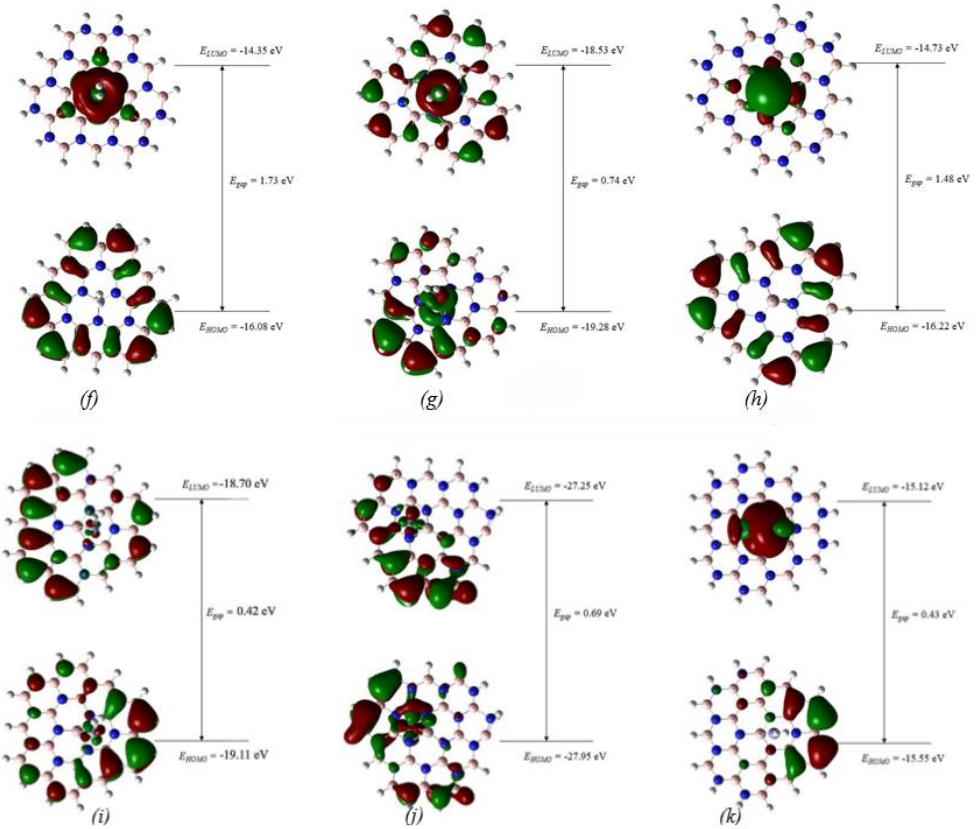
Bileşikler	Metal yükü (q, adsorpsiyon öncesi) (e)	Bileşikler	Metal yükü (q, adsorpsiyon sonrası) (e)	Δq (Yük değişimi)
Li^+-Al-hBN	0,619	H_2@Li^+-Al-hBN	0,474	-0,14
Na^+-Al-hBN	0,736	H_2@Na^+-Al-hBN	0,609	-0,12
K^+-Al-hBN	0,778	H_2@K^+-Al-hBN	0,700	-0,07
Mg^{2+}-Al-hBN	0,830	H_2@Mg^{2+}-Al-hBN	0,526	-0,30
Ca^{2+}-Al-hBN	0,991	H_2@Ca^{2+}-Al-hBN	0,794	-0,19
Sc^{3+}-Al-hBN	0,797	H_2@Sc^{3+}-Al-hBN	0,609	-0,18
Ti^{4+}-Al-hBN	0,873	H_2@Ti^{4+}-Al-hBN	0,631	-0,24
V^{3+}-Al-hBN	0,715	H_2@V^{3+}-Al-hBN	0,544	-0,17
Cr^{2+}-Al-hBN	0,596	H_2@Cr^{2+}-Al-hBN	0,311	-0,28
Mn^{7+}-Al-hBN	0,757	H_2@Mn^{7+}-Al-hBN	0,469	-0,28
Fe^{3+}-Al-hBN	0,808	H_2@Fe^{3+}-Al-hBN	0,569	-0,23
Co^{3+}-Al-hBN	0,597	H_2@Co^{3+}-Al-hBN	0,352	-0,24
Ni^{2+}-Al-hBN	0,667	H_2@Ni^{2+}-Al-hBN	0,412	-0,25
Cu^+-Al-hBN	0,446	H_2@Cu^+-Al-hBN	0,160	-0,28
Cu^{2+}-Al-hBN	0,462	H_2@Cu^{2+}-Al-hBN	0,156	-0,30
Zn^{2+}-Al-hBN	0,502	H_2@Zn^{2+}-Al-hBN	0,444	-0,05



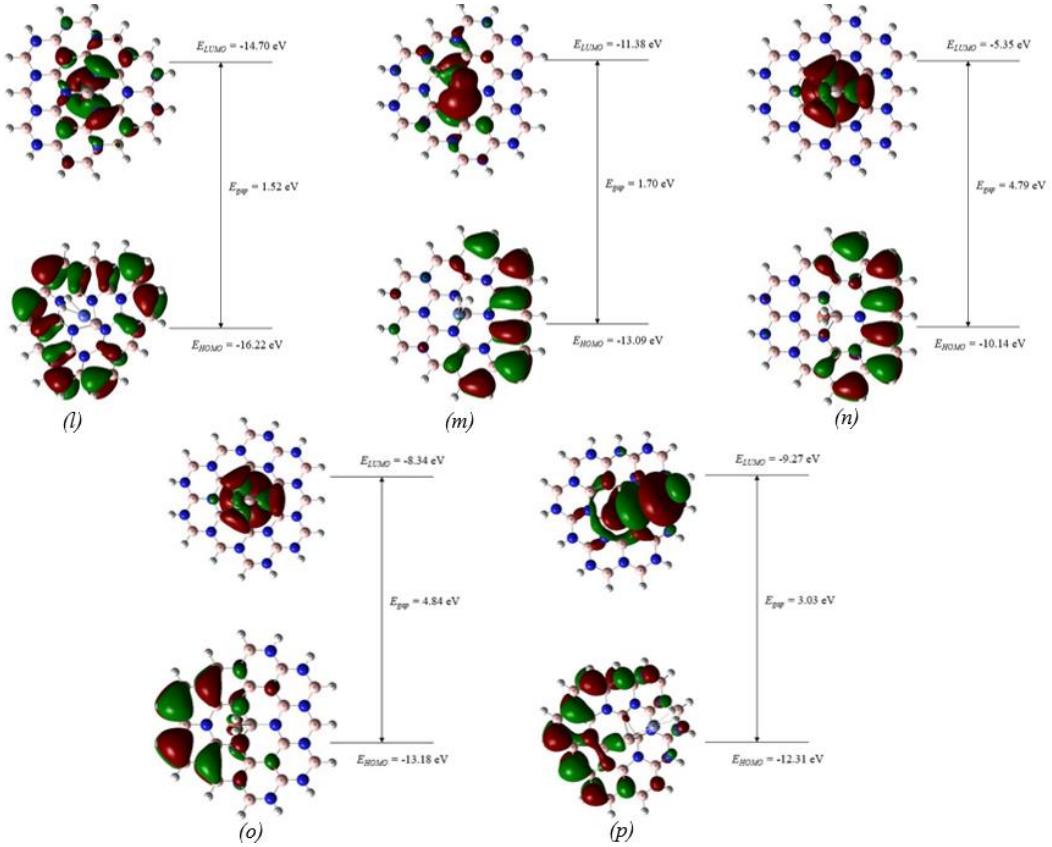
Şekil 4. İncelenen tüm metal dekorasyonlu Al-hBN sistemleri için adsorpsiyon enerjisi |ΔH_ads| (eV/H_2) ile metal-H_2 adsorpsiyon mesafesi (Å) arasındaki ilişki.



Şekil 5. Al-hBN nano levhaların Li^{+}(a), Na^{+}(b), K^{+}(c), Mg^{2+}(d) ve Ca^{2+}(e) dekorasyonlu optimize edilmiş HOMO ve LUMO izoyüzey grafikleri



Şekil 6. Al-hBN nano levhaların Sc^{3+}(f), Ti^{4+}(g), V^{3+}(h), Cr^{2+}(i), Mn^{7+}(j) ve Fe^{3+}(k) dekorasyonlu optimize edilmiş HOMO ve LUMO izoyüzey grafikleri



Şekil 7. Al-hBN nano levhaların Co^{3+}(l), Ni^{2+}(m), Cu^{+}(n), Cu^{2+}(o) ve Zn^{2+}(p) dekorasyonlu optimize edilmiş HOMO ve LUMO izoyüzey grafikleri

Metal merkezi ile adsorbe olan H_2 molekülü arasındaki mesafe ile adsorpsiyon enerjisi arasındaki ilişki Şekil 4'te incelenmiştir. Genel eğilim olarak daha kısa metal-H_2 mesafeleri daha yüksek adsorpsiyon enerjileriyle ilişkilendirilmekle birlikte, doğrusal regresyon analizi düşük bir korelasyon katsayısı (R^2 = 0,28) vermektedir. Bu zayıf korelasyon, adsorpsiyon mekanizmasının yalnızca geometrik (mesafe-kontrollü) etkilerle açıklanamayacağını; metalin oksidasyon durumu, d-elektron sayısı, spin konfigürasyonu ve d-orbitallerin H_2 ile orbital örtüşmesi gibi elektronik faktörlerin baskın rol oynadığını kanıtlamaktadır. Örneğin Cu^{+} ve Cu^{2+} dekorasyonlu sistemler benzer adsorpsiyon mesafelerine (~2,3-2,4 Å) sahip olmasına rağmen, farklı d-elektron sayıları (sırasıyla d^{10} ve d^{9}) nedeniyle adsorpsiyon enerjilerinde belirgin fark göstermektedir.

3.2. Sınır Moleküler Orbital Analizi (FMO)

En yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO), sınır moleküler orbitalinin iki ana parametresidir (Li ve ark. 2021; Liu ve ark. 2022). FMO analizi, sistemlerin veya kimyasal reaksiyonların elektronik özelliklerini göstermek ve tasvir etmek için yaygın olarak kullanılır (Huang ve ark. 2019). H_2 adsorpsiyonu üzerine metallerle dekore edilmiş Al-hBN nano levhaların elektronik özelliklerini, kararlılığını ve reaktivitesini daha iyi anlamak için kapsamlı bir FMO analizi yürütülmüştür. Tüm incelenen yapılar için HOMO ve LUMO enerjileri hesaplanmıştır (Tablo 1). HOMO ve LUMO enerjileri arasındaki fark ya da değişim, HOMO–LUMO boşluğu (E_{gap}) olarak adlandırılır ve bir malzemenin elektronik iletkenliğini ve kimyasal reaktivitesini belirlemede önemli bir kuantum tanımlayıcıdır (Louis ve ark. 2022). Geniş bir enerji boşluğu, düşük elektriksel iletkenlik ve kimyasal eylemsizlik anlamına gelir; bu da yüzeyin H_2 molekülü ile etkileşimini zorlaştırır. Buna karşılık, daha dar bir boşluk, daha iyi elektronik iletkenlik ve daha yüksek yüzey reaktivitesi gösterir, bu da H_2 adsorpsiyonunu kolaylaştırır (Mohammadi ve ark. 2022). Enerji boşluğu matematiksel olarak şu şekilde tanımlanabilir:

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2)$$

Denklem 2'de, E_{gap}, enerji boşluğu, E_{HOMO}, HOMO enerjisi ve E_{LUMO}, LUMO enerjisini ifade etmektedir.

Şekil 5'te gösterildiği gibi, çalışılan alkali ve toprak alkali metal dekorasyonlu bileşikler; Li^{+} (5,02 eV), Na^{+} (5,22 eV), K^{+} (5,47 eV) karşılaştırmalı olarak geniş HOMO–LUMO boşlukları sergilemektedir. Bu geniş enerji boşlukları, düşük kimyasal reaktiviteyi ve sınırlı elektriksel iletkenliği göstermekte, dolayısıyla bu malzemelerin etkili H_2 adsorpsiyonu için uygunluğunu azaltmaktadır. Buna karşılık, çalışılan geçiş metalleriyle (Sc^{3+}–Zn^{2+}) dekore edilmiş yapılar belirgin şekilde daha dar enerji boşlukları sergilemektedir; örneğin Cr^{2+} (0,42 eV), Fe^{3+} (0,43 eV), Mn^{7+} (0,69 eV) vb. (Şekil 6 ve 7).

HOMO-LUMO enerji boşluğu (E_gap) ile adsorpsiyon enerjileri arasındaki ilişki, 16 sistem için doğrusal regresyon ile nicel olarak değerlendirildiğinde, geniş bir E_gap aralığında (~0,4-5,5 eV) negatif eğimli bir genel eğilim gözlenmektedir: E_gap azaldıkça |ΔH_ads| artma eğilimi göstermektedir. Ancak elde edilen korelasyon katsayısı ($R^2 \approx 0,3$) güçlü değildir ve bu durum, sistemin yalnızca tek bir elektronik tanımlayıcı (E_gap) ile açıklanamayacağını ortaya koymaktadır. Veri kümesi alkali/toprak alkali kapalı kabuklu sistemler (E_gap > 2,7 eV, zayıf adsorpsiyon) ve geçiş metali sistemleri (E_gap < 2 eV, orta-yüksek adsorpsiyon) olmak üzere iki ayrı kümede toplandığında, her küme içinde E_gap-|ΔH_ads| ilişkisinin korelasyonu önemli ölçüde yükselmektedir. Bu durum, sınır orbital boşluğunun adsorpsiyon eğilimini metal sınıfı içerisinde tutarlı biçimde yansıttığını; ancak farklı metal sınıfları arasındaki kıyaslamanın yalnızca E_gap üzerinden yapılamayacağını, ek olarak metalin formal yükünün, d-elektron sayısının ve orbital simetrisinin de dikkate alınması gerektiğini göstermektedir. Özellikle Cu^+ ve Cu^{2+} dekorasyonlu sistemler dikkat çekicidir: bunlar göreceli olarak geniş E_gap değerlerine (4,79 ve 4,84 eV) sahip olmasına rağmen, sırasıyla 0,67 ve 0,60 eV/H_2 adsorpsiyon enerjileri göstermektedir. Bu davranış, söz konusu sistemlerde H_2 etkileşiminin yalnızca HOMO-LUMO sınır orbitalleri üzerinden değil, metal 4s/4p orbitallerinin de katılımıyla gerçekleştiğine işaret etmektedir.

Bu çalışmada, farklı metal dekorasyonlarının H_2 adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini sistematik ve karşılaştırmalı olarak inceleyebilmek adına her sistem için tek bir H_2 molekülünün adsorpsiyon davranışı ele alınmıştır. İlk tarama yöntemi olarak yaygın şekilde kabul gören tek molekül adsorpsiyonu yaklaşımı, aktif merkezlerin doğasını ve H_2–yüzey etkileşiminin temel karakterini aydınlatmak için elverişli bir zemin sunmaktadır. Bu yaklaşım aktif adsorpsiyon merkezlerinin etkinliğini doğrudan karşılaştırmaya olanak sağlasa da, sistemin maksimum hidrojen depolama kabiliyeti ile gravimetrik kapasitesi (wt%) hakkında doğrudan nicel bir veri sunmamaktadır. Bu bağlamda, gravimetrik kapasite sınırlarının netleştirilmesi amacıyla, bu çalışmada optimum performans kriterlerini karşılayan potansiyel sistemler seçilerek çoklu H_2 adsorpsiyon analizlerinin yürütülmesi planlanmaktadır; ilgili metodoloji gelecek çalışmaların odağını teşkil edecektir.

4. Sonuç

Bu çalışma, incelenen tüm metal dekorasyonlu Al-hBN bileşiklerinin, toplam negatif elektronik ve termal entalpi değerleri ile termodinamik olarak kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak, H_2 adsorpsiyon verimliliğinin, kullanılan metal türüne bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği gözlenmektedir. Çalışmada incelenen geçiş metallerinden Sc^{3+}, Fe^{3+} ve Co^{3+} ile toprak alkali metallerinden Mg^{2+} ile dekore edilmiş yapılar, ideal aralıktaki adsorpsiyon enerjileri ve kısa adsorpsiyon mesafeleri ile uyumlu şekilde kuvvetli fizisorpsiyon sergilemektedir. Ayrıca, bu bileşikler oda sıcaklığında adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini destekleyen uygun toplam elektronik ve termal serbest enerji değerleri göstermektedir. Bununla birlikte, bu bileşikler dar HOMO-LUMO enerji boşluklarına sahiptir ve bu durum elektriksel iletkenliklerinin arttığını, kimyasal olarak daha reaktif hale geldiklerini göstermektedir—her iki özellik de verimli hidrojen adsorpsiyonu için istenen niteliklerdir. Mg^{2+} ile dekore edilmiş yapıda göreceli olarak (diğer geçiş metallerine kıyasla) daha geniş enerji boşluğu gözlenmektedir.

Buna karşılık, çalışılan diğer metal dekorasyonlu bileşikler, çok düşük adsorpsiyon enerji değerleri, pozitif Gibbs serbest enerji değerleri, geniş enerji boşlukları, yüksek metal-hidrojen uzaklıkları nedeniyle, hidrojenle nispeten daha zayıf etkileşimler göstermektedir yorumu yapılabilir. Bu durumda, adsorpsiyonun termodinamik olarak elverişsiz olduğu, dolayısıyla bu bileşiklerde sınırlı adsorpsiyon potansiyeli olduğu anlaşılmaktadır.

Bu çalışmanın temel sınırlılığı, H_2 adsorpsiyon davranışının yalnızca tekil molekül düzeyinde incelenmiş olmasıdır. Ayrıca, ara yüzeyde ortaya çıkan elektronik etkileşimlerin daha mikro düzeyde ve ayrıntılı bir şekilde açıklanabilmesi amacıyla PDOS ve NBO analizleri bu aşamada gerçekleştirilmemiştir. Gelecekte yapılması öngörülen çalışmalarda; çoklu H_2 adsorpsiyon mekanizmaları, gravimetrik depolama kapasiteleri ve bu gelişmiş elektronik yapı analizlerinin değerlendirilmesi hedeflenmektedir.

Özetle, yapılan tüm kapsamlı analizlerden elde edilen sonuçlara göre, Sc^{3+}, Fe^{3+} ve Co^{3+} ile dekore edilmiş Al-hBN nano yapıları; ideal adsorpsiyon enerjileri, uygun termodinamik kararlılıkları ve yüksek elektronik reaktiviteleri sayesinde gelecekteki H_2 depolama uygulamaları için umut verici adaylardır. Öte yandan, Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin yer aldığı yapılarda H_2 adsorpsiyonu önemli ölçüde daha zayıf ve termodinamik olarak daha az elverişlidir. Bu bulgular, temiz enerji teknolojileri için metal fonksiyonelleştirilmiş nanoyapılı malzemelere ilişkin önemli bilgiler sağlamaktadır.

Teşekkür

Bu araştırmada yer alan tüm nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı (DOE), Enerji Verimliliği ve Yenilenebilir Enerji Ofisi (EERE). 2025. Hydrogen storage. Erişim adresi: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage

Chopra NG, Luyken RJ, Cherrey K, Crespi VH, Cohen ML, Louie SG, Zettl A. 1995. Boron nitride nanotubes. Science. 269(5226):966–967.

Friedlingstein P, Jones MW, O'Sullivan M, et al. 2025. Global carbon budget 2025. Earth Syst Sci Data. 17:965–1025.

Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. 2013. Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford, CT: Gaussian Inc.

Gao Y, Wu X, Zeng XC. 2014. Designs of fullerene-based frameworks for hydrogen storage. J Mater Chem A. 2:5910–5914.

Huang J, Li D, Li R, Zhang Q, Chen T, Liu H, Liu G. 2019. An efficient metal-free phosphorus and oxygen co-doped g-C_3N_4 photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of fluoroquinolone antibiotics. Chem Eng J. 374:242–253.

Kim YH, Zhao Y, Williamson A, Heben MJ, Zhang SB. 2006. Nondissociative adsorption of H_2 molecules in light-element-doped fullerenes. Phys Rev Lett. 96:016102.

Kovalskii AM, Manakhov AM, Afanasev PA, Popov ZI, Matveev AT, Al Qasim AS. 2024. Hydrogen storage ability of hexagonal boron nitride. Front Mater. 11:1375977.

Lei W, Zhang H, Wu Y, Zhang B, Liu D, Qin S, Liu Z, Liu L, Ma Y, Chen Y. 2014. Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage. Nano Energy. 6:219–224.

Li Y, Pu Z, Sun Q, Pan N. 2021. A review on novel activation strategy on carbonaceous materials with special morphology/texture for electrochemical storage. J Energy Chem. 60:572–590.

Liu Z, He T, Jiang Q, Wang W, Tang J. 2022. A review of heteroatomic doped two-dimensional materials as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. Int J Hydrogen Energy. 47(29):29698–29719.

Louis H, Charlie DE, Amodu IO, Benjamin I, Gber TE, Agwamba EC. 2022. Probing the reactions of thiourea (CH_4N_2S) with metals (X = Au, Hf, Hg, Ir, Os, W, Pt, and Re) anchored on fullerene surfaces ($C_{59}X$). ACS Omega. 7(39):35118–35135.

Ma R, Bando Y, Zhu H, Sato T, Xu C, Wu D. 2002. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature. J Am Chem Soc. 124(26):7672–7673.

Meng S, Kaxiras E, Zhang Z. 2007. Metal-diboride nanotubes as high capacity hydrogen storage media. Nano Lett. 7:663–667.

Mohammadi MD, Abbas F, Louis H, Mathias GE, Unimuke TO. 2022. Trapping of CO, CO_2, H_2S, NH_3, NO, NO_2, and SO_2 by a polyoxometalate compound. Comput Theor Chem. 1215:113826.

Møller KT, Jensen TR, Akiba E, Li HW. 2017. Hydrogen—A sustainable energy carrier. Prog Nat Sci Mater Int. 27:34–40.

Noura M, Rahdar A, Taimoory SM, Hayward JJ, Sadraei SI, Trant JF. 2020. A theoretical first principles computational investigation into the potential of aluminum-doped boron nitride nanotubes for hydrogen storage. Int J Hydrogen Energy. 45:15309–15318.

Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. Phys Rev Lett. 77(18):3865–3868.

Rubio A, Corkill JL, Cohen ML. 1994. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. Phys Rev B. 49(7):5081–5084.

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA). 2025. Global Energy Review 2025 – CO_2 Emissions. Paris: IEA Publications. Erişim adresi: https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025

Venkataramanan NS, Khazaei M, Sahara R, Mizuseki H, Kawazoe Y. 2009. First-principles study of hydrogen storage over Ni and Rh doped BN sheets. Chem Phys. 359:173–178.

Weigend F, Ahlrichs R. 2005. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. Phys Chem Chem Phys. 7(18):3297–3305.

Zhang K, Feng Y, Wang F, Yang Z, Wang J. 2017. Two-dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. J Mater Chem C. 5(46):11992–12022.