

مروری بر کاربرد نانوساختارها بر پایه چارچوب‌های فلز-آلی در جذب و ذخیره‌سازی هیدروژن

هانیه برقی جهرمی^۱، ماشالله رحمانی^{۱*}، محمد صالح برقی جهرمی^{۲*}

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲- گروه فنی و مهندسی، دانشکده مکانیک، دانشگاه یزد، ایران

چکیده

هیدروژن این پتانسیل را دارد که یک منبع انرژی پاک امیدوارکننده برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی تجدیدناپذیر باشد. ناتوانی در ذخیره سازی موثر هیدروژن و نگرانی‌های ایمنی آن چیزی است که از استفاده از آن به عنوان سوخت جایگزین جلوگیری می‌کند. سیستم‌های جذب هیدروژن فعلی، مانند ذخیره سازی کوچک و مایع، برای استفاده در کاربردهای عملی بسیار گران هستند. چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) مواد کریستالی با سطح وسیع، تخلخل بالا و جذب هیدروژن عالی هستند. جذب فیزیولوژیکی هیدروژن در MOF ها توسط یک جاذبه واندروالسی ضعیف انجام می‌شود که به راحتی با مقدار مناسب گرما یا فشار قابل برگشت است. نحوه بهبود سطح و همچنین، توانایی MOF ها برای جذب هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است. مکانیسم سرریز هیدروژن نشان داده شده است که ذخیره سازی با چگالی بالا را در مقایسه با سایر سیستم‌ها ارائه می‌دهد. به منظور تبدیل هیدروژن ذخیره شده به انرژی، MOF ها می‌توانند به عنوان غشاهای تبادل پروتون و الکترودهای سلول‌های سوختی مورد استفاده قرارگیرند. از آنجایی که MOF ها رسانایی پایینی دارند، ناخالص سازی امکان استفاده از آن‌ها را در سلول‌های سوختی فراهم می‌کند. بنابراین، با تبدیل کربن به سلول‌های سوختی، این فناوری سازگار با محیط زیست می‌تواند به کاهش کربن در محیط‌های صنعتی کمک کند. افزون بر این، ظرفیت هیدروژن برای جذب به عنوان سوخت برای خودروهای هیدروژنی باید در محدوده (۱۰۰ بار یا کمتر) باشد. روش‌های اولیه‌ای که می‌توانند ذخیره‌سازی هیدروژن را برای استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت بهبود بخشند، همراه با امکان پیشرفت بیشتر برای برآوردن نیازهای انرژی در آینده، در این مطالعه پوشش داده شده است.

واژه‌های کلیدی: پارامترهای موثر بر ذخیره‌سازی، چارچوب‌های فلز-آلی، ذخیره‌سازی هیدروژن، مکانیسم، هیدروژن.

ایمیل نویسنده‌گان مسئول: rahmani341@hamoon.usb.ac.ir و msc.barghi@gmail.com

۱- مقدمه

سوخت‌های فسیلی به دلیل صنعتی شدن سریع و رشد جمعیت به طور گسترده ای برای تولید انرژی استفاده می‌شود. در طول یک قرن، مقدار انرژی مصرف شده هشت برابر شده است و سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع اصلی استفاده می‌شوند [۱ و ۲]. مقادیر عظیمی از گازهای گلخانه‌ای، عمدتاً دی اکسید کربن (CO_2) و سایر پیامدهای زیانبار زیست محیطی، توسط سوخت‌های فسیلی تولید می‌شوند. تا سال ۲۰۴۰، پیش‌بینی می‌شود که مصرف سوخت‌های فسیلی در جهان تا ۵۶ درصد افزایش یابد [۳ و ۴]. در دسترس بودن منابع انرژی

تجدید ناپذیر به طور پیوسته در حال کاهش است، در حالی که تقاضا به شدت افزایش یافته است. آخرین آمار نشان می‌دهد که نفت به اندازه کافی برای ۴۱ سال وجود خواهد داشت. دو اثر از چنین وابستگی بدیع به منابع انرژی تجدید ناپذیر وجود دارد: تسریع تلفات با نرخ هشدار دهنده تولید انرژی و اثرات نامطلوب بهداشتی و زیست محیطی [۴]. مواد برای استخراج هدفمند گازهای گلخانه ای از اتمسفر با پالایش مخلوط‌های کم انرژی برای مدیریت موثر مواد زائد و ذخیره سوخت‌های خطرناک مانند H_2 ، CH_4 ، NH_3 و غیره در حال بررسی هستند. انرژی هیدروژن (۱۴۰ مگاژول بر

گاز هیدروژن تولید کنند. الکترولیز آب ترجیح داده می‌شود، چون که هیدروژن سبز تولید می‌کند و انتشار کربن را کاهش می‌دهد.

واحدهای ساختمانی ثانویه (SBU) و پیوندهای ارگانیک، MOF را تشکیل می‌دهند که می‌توانند برای اهداف ذخیره سازی و کاتالیستی استفاده شوند [۱۲]. سطح BET و تخلخل MOF ها در مقایسه با سایر موادی که ممکن است مولکول‌های هیدروژن را ذخیره کنند، مانند CNT، هیدریدها، زئولیت ها و کلترا ت ها نسبتاً زیاد است. استفاده از مواد مبتنی بر MOF اخیراً فرصت‌های مختلفی را در زمینه‌های جداسازی گاز، کاتالیز، ذخیره انرژی و تبدیل به دست آورده است [۱۳]. هیدریدهای MOF، ناخالصی ها و کامپوزیت ها به دلیل افزایش مراکز فلزی فعال، با عملکرد و پایداری بهبود یافته مطلوب هستند [۱۴ و ۱۵]. ذخیره گرانشی و ظرفیت ذخیره سازی حجمی متغیرهای حیاتی در جذب هیدروژن هستند [۱۶ و ۱۷]. برای توسعه انرژی هیدروژن و ذخیره سازی H₂ با استفاده از MOFs، تعدادی از یافته ها ارزیابی شده است. یک محیط بالقوه برای استفاده در پیل‌های سوختی، هیدروژن است که می‌تواند ذخیره شود. مایع سازی، ظروف تحت فشار، چارچوب های فلزی-آلی، جذب کربن و مواد شیمیایی ذخیره هیدروژن در حال حاضر برای ذخیره هیدروژن استفاده می‌شود. در حال حاضر گاز در لوله‌ها تا فشار ۱۰۰ بار ذخیره می‌شود. فناوری‌های قابل دسترسی تجاری ظرفیت ذخیره سازی حجمی ضعیفی دارند و نیاز به انرژی بالایی برای ذخیره سازی دارند. اگرچه MOF ها و هیدریدهای شیمیایی توانایی جذب قوی دارند، پژوهش بیشتری برای رسیدن به هدف DOE مورد نیاز است. بودجه دولتی ذخیره سازی و تولید هیدروژن در مقیاس وسیع برای استفاده از آن در کاربردهای عملی ضروری است [۱۸ و ۲۰].

در این مقاله، آخرین پیشرفت‌ها در استفاده از مواد MOF اصلاح شده برای ذخیره سازی هیدروژن بررسی شده است. توضیح داده شده است که MOF های دارای ناخالصی، مراکز فلزی و هیدریدهای MOF چگونه می‌توانند هیدروژن را ذخیره کنند. پیشرفت‌ها یا روندهای اخیر در ذخیره سازی حجمی و وزنی هیدروژن در MOFs به طور

کیلوگرم) که نسبت به سایر سوخت‌های فسیلی از جمله زغال سنگ، متان و گاز طبیعی قابل توجه تر است، می‌تواند برای رفع ذخایر اولیه محدود، گسترش جمعیت، صنعتی شدن و اثرات منفی آن استفاده شود. در نتیجه، هنگامی که گاز هیدروژن به عنوان سوخت استفاده می‌شود، بخار آب به عنوان یک محصول جانبی ایمن و غیر سمی تولید می‌شود. با تأثیر کم بر محیط زیست و تولید انرژی بالا، انرژی هیدروژن یک منبع بالقوه انرژی برای آینده نزدیک است [۶ و ۷]. گاز هیدروژن سبک ترین گاز شناسایی شده است (چگالی ۰/۰۸۳۸ کیلوگرم بر متر مکعب) [۸]، این می‌تواند یک فناوری ضروری برای توسعه سوخت هیدروژنی برای وسایل حمل و نقل، ثابت و تولید برق باشد. در طول ذخیره سازی به دلیل نیاز به حجم بیشتر به ازای هر مقدار انرژی، چالش‌هایی وجود دارد. با این حال، تکنیک‌های ذخیره سازی مانند ذخیره سازی مایع، فشرده سازی سرمایی، هزینه‌های زیرساختی بالاتر و ظرفیت حجمی پائینی دارند [۹ و ۱۰].

چارچوب‌های فلزی-آلی از اتصال بین یون‌ها یا کلاسترهای فلزی و لیگاند‌های آلی ساخته می‌شوند؛ از مزایای چارچوب‌های فلزی-آلی می‌توان به ساختارهای کریستالی منحصربه فرد، اندازه حفره‌های قابل تنظیم، تخلخل مناسب اشاره کرد. طی تجزیه حرارتی که روی MOF ها انجام می‌شود، آن‌ها به کربن‌های متخلخل، ترکیب‌هایی بر پایه فلز مانند (اکسیدها، کاربیدها، فسفیدها و سولفیدهای فلزی) تبدیل می‌شوند که از جمله موارد مهم در کاربردهای جذب و ذخیره انرژی هستند.

کشف شده است که جذب فیزیکی هیدروژن در چارچوب‌های فلزی-آلی (metal-organic framework) عملی‌تر و پایدارتر از روش‌های تبدیل فاز جایگزین مانند ذخیره سازی فشرده و ذخیره سازی مایع است. MOF ها مواد کریستالی با تخلخل بالا و سطوح وسیع هستند که ظرفیت به دام انداختن تعداد زیادی مولکول گاز را در فضای خالی خود دارند. هیدروژن جذب شده را می‌توان با اعمال گرما یا فشار به سرعت جذب کرد، که نیروی واندروالس را بر منافذ MOFs تضعیف می‌کند. این فرآیند گاز هیدروژن را در مقیاس بزرگ در دمای محیط و شرایط فشار بازسازی می‌کند [۱۱]. فرآیندهای رفرمینگ بخار متان، الکترولیز آب و تبدیل به گاز زغال سنگ می‌توانند

¹ secondary building units

² Department of Energy

گسترده مورد توجه قرار گرفته است. قبل از بحث در مورد جنبه های موثر بر ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن و استفاده در ذخیره سازی هیدروژن، ابتدا مکانیسم ذخیره سازی هیدروژن را بررسی می کنیم. علاوه بر این، برخی از این پیشرفت ها نیاز به ایجاد برنامه های عملی دارند تا حل شوند.

۱- نمای کلی و مکانیسم ذخیره سازی هیدروژن مبتنی بر MOF

۱-۱- مروری بر ذخیره سازی هیدروژن

در مقایسه با گازهای دیگر با انرژی یکسان در دمای محیط، گاز هیدروژن فضای زیادی را اشغال می کند. بنابراین، هیدروژن باید به صورت مایع، فشرده یا به روش های دیگر استفاده شود تا در وسایل نقلیه و برنامه های تلفن همراه استفاده شود. جذب کربن، ذخیره سازی مایع، گاز فشرده و تکنیک های چارچوب آلی-فلزی همگی می توانند برای ذخیره گاز هیدروژن استفاده شوند. به دلیل فشار زیاد، مخازن تحت فشار برای گاز فشرده مورد نیاز است که سنگین و نسبتاً حجیم هستند. پرداخت هزینه برای ذخیره سازی و حمل و نقل در محل غیر قابل قبول است. هیدروژن در دمای ۲۵۳- درجه سانتیگراد ذخیره می شود و در یک مخزن عایق نگهداری می شود. در اثر تبخیر، هیدروژن به طور مداوم از بین می رود و برای حفظ آن در حالت مایع انرژی زیادی لازم است. جذب کربن هنوز در مرحله توسعه و تحقیق است. راه عملی برای ذخیره هیدروژن، یکی از این روش ها چارچوب های فلزی-آلی است که به دلیل تخلخل و سطح بالای آن مورد استفاده قرار می گیرد [۶].

۲-۱- پتانسیل MOF برای ذخیره سازی هیدروژن

پلیمرهای هماهنگ یا چارچوب های فلزی-آلی از پیوندهای آلی و بلوک های ساختمانی ثانویه در ساختارهای شبکه ای خود ساخته شده اند. نیروی ضعیف و اندروالسی که برای ذخیره سازی هیدروژن در MOF ها استفاده می شود، پتانسیل کاهش فشار ذخیره سازی هیدروژن سیستم را دارد. جذب هیدروژن به طور مستقیم با مساحت سطح حجمی و وزنی متناسب است. تکنیک گروهی مدیریت داده - شبکه های عصبی چند جمله ای

(GMDH-PNN) برای پیش بینی ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن برای MOF ها در مقایسه با شبکه های عصبی مصنوعی (ANN) استفاده می شود، زیرا از نظر آماری قابل قبول و ساختار ریاضی نهایی مدل را ارائه می کند. متغیر خروجی مدل، ذخیره هیدروژن و متغیرهای ورودی آن مساحت سطح، فشار و آنتالپی جذب می باشد. سطح و فشار به ترتیب مهمترین متغیرهای ورودی و خروجی مدل هستند. به منظور بهبود ذخیره سازی هیدروژن، فشار MOF و مساحت سطح افزایش می یابد [۲۱]. با توجه به معادله (۱)، قابلیت های جذب هیدروژن بر حسب درصد وزن محاسبه می شود [۲۲].

(۱)

$$wt(\%) = \frac{(mass\ of\ H_2)}{(mass\ of\ MOF + mass\ of\ H_2)} \times 100$$

عملکرد MOF ها با جایگزینی فلزات پس از سنتز، جفت شدن با نیمه هادی ها برای تولید ساختارهای ناهمسان، تخلخل بسیار بالا و مساحت سطح بالا بهبود می یابد [۲۳]. مصرف به صورت خطی با مساحت سطح حجمی، فشرده سازی، پالت کردن یا استفاده به صورت یکپارچه برای پرکننده های پودری و MOF تک کریستالی افزایش می یابد [۲۴ و ۲۵]. سه نوع MOF که با نانوذرات عامل دار شده اند، با ترتیبی که NPs به سطوح بیرونی MOF اضافه می شوند، متمایز می شوند. برای دسته دوم NP ها، چندین NP به صورت تصادفی در MOF ها توزیع می شوند و برای دسته سوم، یک یا چند NP به طور کامل در پوسته MOF محصور شده اند. افزایش سطح و کارایی ذخیره سازی H2 را می توان با نانو سائز کردن MOF به دست آورد [۲۶]. در فشار بالا، MOF هایی با منافذ بزرگتر از ۱/۵ سانتی متر مکعب بر گرم به احتمال زیاد هیدروژن را جذب می کنند.

طبق تحقیقات طیف سنجی شن و همکارانش [۲۷]، UIO-66 و مشتقات آن دارای سطوح استثنایی از پایداری شیمیایی و حرارتی هستند. رنگ رودامین B به طور همزمان توانایی آن ها را برای جذب H2 بهبود می بخشد. استفاده از یک حلال کمکی

³ group method of data handling - the polynomial neural networks

⁴ artificial neural networks

افزایش دهد. بنابراین، کامپوزیت‌های MOF یا MOF با ظرفیت جذب هیدروژن بالا برای ذخیره سازی در تنظیمات دمای محیط مورد نیاز هستند. جدول (۱)، خلاصه‌ای از قابلیت‌های ذخیره هیدروژن چندین MOF را ارائه می‌دهد. با توجه به تخلخل زیاد و مساحت سطح گسترده MOF ها، مواد هیبریدی، کامپوزیت‌ها، کاتالیست‌های MOF با اتم‌های فلزی مختلف و مواد نیمه هادی همگی برای مطالعه اثرات بر قابلیت ذخیره سازی هیدروژن ایجاد شده‌اند. MOF های خاصی وجود داشتند که ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن بالایی را در ارتباط با MOF ها با سطح وسیع نشان نمی‌دادند. از آنجایی که می‌توان از آن به عنوان سوخت خودروهای هیدروژنی استفاده کرد، لازم است هیدروژن را در دمای اتاق ذخیره کرد، اما تنها تعداد کمی از MOF ها قابلیت جذب موثری را نشان داده‌اند.

جدول ۱. خلاصه‌ای از ذخیره سازی H₂ با MOF های مختلف

مرجع	کاتالیست MOF	کاتالیست کمکی	مساحت سطح BET (m ² /g)	جذب H ₂ / (وزنی %)
[۳۱]	Fe-BTT	-	2195	4.1
		-	2195	1
[۳۲]	UIO-66	-	1413	4.6
		-	1413	0.8
[۳۳]	UiO-66(Zr)	ZTC/PI M-1	1767-2433	1.22-1.87
[۳۴]	NOTT-400,	-	1350	3.84
[۳۴]	NOTT-401	-	1515	4.44
[۳۵]	ZIF-8,	Mg	118.45	-
	ZIF-67,	Mg	33.572	5.3
	MOF-74	Mg	19.057	-
[۳۶]	Zr-MOF	rGO	1480	1.8
[۳۷]	Zn (1,4-BDP),	-	1710	1.6
		-	1710	4.7
	Zn (1,3-BDP)	-	820	1.6
		-	820	2.1
[۲۹]	MOF-650	Mg/Cae B(OH) ₂	-	10
[۳۸]	MOF-5	-	2136	5
[۳۹]	CS-900,	-	1410	2
	CS1000,	-	1629	2.2

(CH₃CN) برای افزایش تکامل H₂ پیدا شده است. ایجاد H₂ با ناخالص سازی MOF با Ti، Pt، Pd و GO افزایش یافت. بنابراین، انتخاب مجموعه بهینه کاتالیست‌ها برای اطمینان از سازگاری با محیط زیست و مقرون به صرفه بودن آن‌ها بسیار مهم است. با استفاده از معادله (۲)، مقدار انرژی مورد نیاز برای جذب هیدروژن به شرح زیر تعیین می‌شود [۲۷]:

(۲)

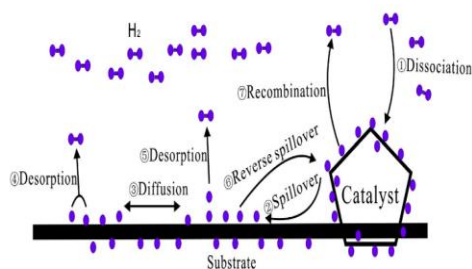
$$E_{ad} = \frac{E_{tot}(Connector+nH_2) - E_{tot}(Connector) - nE_{tot}(H_2)}{n}$$

که در آن E_{tot} (اتصال + nH₂) انرژی کل سیستم، E_{tot} (اتصال) انرژی کل اتصال دهنده و $E_{tot}(H_2)$ انرژی کل مولکول H₂ است [۲۸، ۲۲].

موادی مانند MOF، MWCNT^۵ (نانولوله‌های کربنی چند جداره)، و گرافن به منظور تعیین ویژگی‌هایی که بر ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن تأثیر می‌گذارند، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نیروهای واندروالس بر برهمکنش‌ها غالب بودند و پارامترهایی مانند دمای واکنش، حلال، پیوند دهنده آلی و کاتناسیون چارچوب برای نظارت بر تغییرات در ظرفیت ذخیره سازی H₂ استفاده شد. ظرفیت ذخیره سازی H₂ با استفاده از مواد ناخالصی مانند پلاتین، پالادیم و مس و همچنین عملیات کلسینه کردن و شستشو پس از درمان افزایش یافت [۲۹]. پایداری حرارتی و مکانیکی عالی مواد ممکن است برای ذخیره سازی پیل سوختی مفید باشد [۳۰]. میل اتصال H₂ در فشار کم، ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن را تعیین می‌کند. انرژی اتصال فیزیکی MOF ها می‌تواند ذخیره هیدروژن را بهبود بخشد. از هیدروژنی که ذخیره شده است، می‌توان با استفاده از پیل‌های سوختی PEM انرژی تولید کرد. برای افزایش بازده انرژی، MOF هایی با رسانایی بالا باید انتخاب شوند. نیازی به فراتر از فعال سازی زیاد نیست زیرا جذب در درجه اول جذب فیزیکی است [۲۲]. هدف اصلی کشف یک MOF کارآمد است که می‌تواند هیدروژن را جذب کند تا محدوده ای که خودروهای سبک می‌توانند در آن شارژ شوند را

⁵ multi-wall carbon nanotubes

ممکن است با استفاده از مکانیسم سرریز ذخیره شود و از آنجایی که کاتالیستهای مبتنی بر فلز عملکرد آن را بهبود می‌بخشند، به دلیل اینکه در دمای اتاق عمل می‌کند، به روش‌های دیگر ارجحیت دارد. برای بهبود ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن، مولکول‌های هیدروژن از کاتالیستی به بستر دیگر می‌روند [۵۲]. مکانیسم سرریز به صورت: (۱) جذب شیمیایی روی سطح ارائه می‌شود. (۲) تفکیک روی کاتالیست فلزی. (۳) مهاجرت هیدروژن از یک کاتالیست فلزی به سطح PCM. (۴) انتشار و دفع در سطح بستر. (۵) جذب شیمیایی هیدروژن را می‌توان با فرآیند هسته زایی فاز به دست آورد. (۶) کاتالیست باید ظرفیت فوق‌العاده‌ای برای جذب هیدروژن داشته باشد، چون جذب شیمیایی هیدروژن روی کاتالیست به مقدار ۰/۸ تا ۱/۸ الکترون ولت انرژی نیاز دارد. (۷) اتم هیدروژن برای مهاجرت به زیرلایه باید بر یک مانع انرژی قابل توجه به مقدار ۲/۴۵ تا ۳/۲۱ الکترون ولت غلبه کند. (۸) انتشار اتم‌های هیدروژن در بستر به دلیل پیوند قوی $H-C$ دشوار است و سطح MOFs دارای یک سد انرژی به مقدار ۱/۰۵ تا ۲/۱۶ الکترون ولت است. شکل (۱)، مهاجرت هیدروژن در سراسر MOF را نشان می‌دهد [۲۲].



شکل ۱. تصویری از مسیرهای مهاجرت هیدروژن در ذخیره سازی هیدروژن توسط سرریز [۵۳].

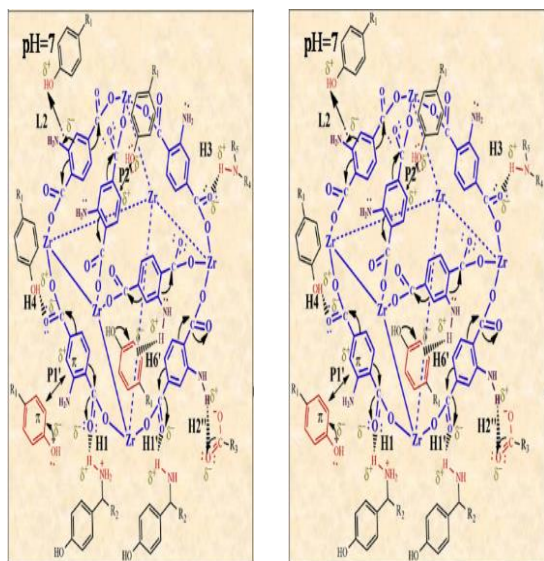
Al-M و rGO برای تهیه جاذب هیدروژنی توسط انصافی و همکارانش استفاده شدند. Pd#Al-M/LDH-rGO-o، فنیل دی آمین برای ارزیابی اثر سرریز استفاده شده است که در آن Al هیدرید شیمیایی، M (نیکل، مس و روی) به عنوان یک هیدرید فلزی، o-phenylenediamine، برای افزایش سینتیک جذب/ واجذب هیدروژن و rGO

	CB-900,	-	1526	-
	CB-1000	-	1825	-
[۴۰]	Cr-MIL-10,	LiCrw	2159	0.7
	Fe-MIL-100,	LiCrw	742	0.5
	Ni-MOF-74,	LiCrw	595	-
[۴۱]	MOF-519a,	-	2400	2.13
		-	2400	0.97
	MOF-520b,	-	3290	1.94
		-	3290	1.27
[۴۲]	COMFA-ZTCethy,	-	3341	2.75
	COMFA-ZTCpy,	-	3254	2.55
	COM-ZTCethy,	-	2765	2.5
	COM-ZTCpy	-	2189	1.9
[۳۰]	PIM-1,	PAF-1	681	2.6
	PIM-1/PAF-1(0.225),	PAF-1	1197	4.08
	PIM-1/PAF-1(0.375),	PAF-1	1639	4.79
	PAF-1	PAF-1	3787	9.2
[۴۳]	MOF-5	-	3512	6.8
[۴۴]	DUT-32	-	6411	7.8
			6411	14.21
[۴۵]	MFM-132	-	2466	5.2
[۴۶]	SrCe ₂ (MoO ₄) ₄	Ho ³⁺ /Yb ³⁺	3.952	3.2
[۱۱]	IRMOF-20	-	4590	6.7
	MIL-101	-	5500	6.1
[۴۷]	CXFAETS	-	2841	6.3
[۴۸]	MOF-177	Pt (0.43)	867	2.5
[۷]	Mg-MOF-74	Ti	1206	1.29
[۴۹]	she-MOF-1	-	4300	12.6
[۵۰]	Mg-MOF-74	Ammonia borane	1206	11
[۵۱]	Mg@SNU-90°c	-	1371	0.71

۳-۱- مکانیسم ذخیره انرژی MOF

برهم‌کنش ضعیف جذب هیدروژن را می‌توان با جذب روی مواد کربن متخلخل (PCM) توسط سرریز هیدروژن غلبه کرد. از آنجایی که هیدروژن

⁶ porous carbon materials



شکل ۲. مکانیسم‌های جذب پیشنهادی برای AMX در UiO-66 NH₂ در pHهای مختلف [۲۲]

۴-۱- مشکلات در ذخیره سازی هیدروژن

در ۷۷ کلوین، MOFها قابلیت‌های هیدروژنی گرانشی خوبی از خود نشان می‌دهند و برخی از آن‌ها قبلاً از هدف DOE پیشی گرفته‌اند. به دلیل محتوای کم هیدروژن، گرمای زیاد آنتالپی و وزن سنگین سیستم‌های ذخیره‌سازی در مقایسه با سوخت‌های فسیلی، MOFها ظرفیت ذخیره‌سازی ضعیفی در دمای اتاق دارند. عملکرد تجهیزات به دلیل الزامات فشار بالا برای سیستم‌های ذخیره‌سازی هیدروژن محدود شده است، از این رو ذخیره‌سازی هیدروژن باید به گونه‌ای طراحی شود که با استفاده از مخازن تحت فشار پیچیده، در برابر فشارهای بالا مقاومت کند. مساحت سطح با متراکم شدن پودر افزایش می‌یابد، در حالی که پایداری MOF توسط پالت‌سازی محدود می‌شود. هزینه مخازن ذخیره‌سازی با افزایش فشار افزایش می‌یابد زیرا ظرفیت جذب هیدروژن با فشار اضافی نسبت مستقیم دارد.

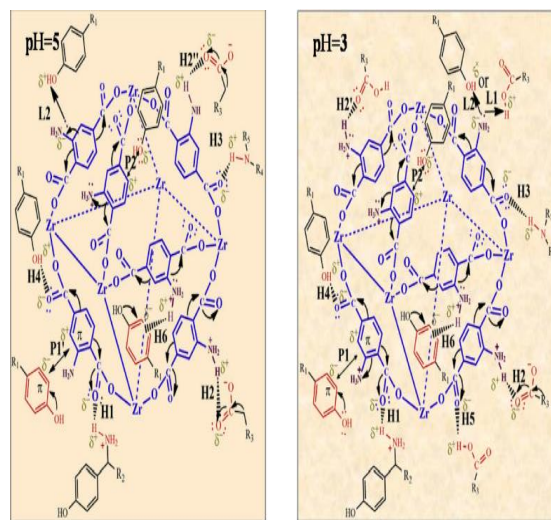
۲- جدیدترین پیشرفت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن

MOF

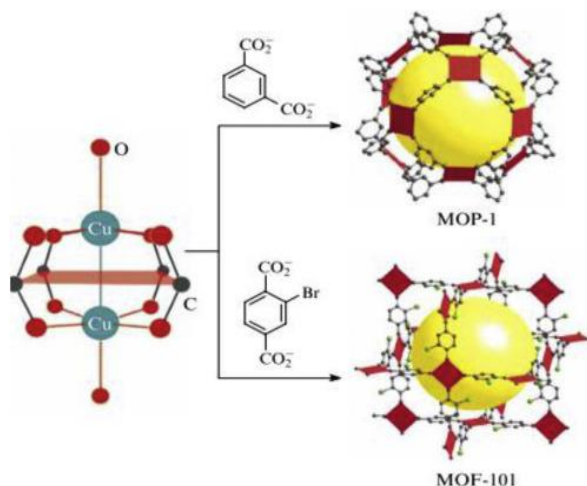
۲-۱- ویژگی‌های ساختاری MOFs

واحدهای ساختمانی ثانویه (SBU) و پیوندهای ارگانیک دو بخش MOF هستند. MOFها با ترکیب SBU و لینکرها ایجاد می‌شوند. با SBUهای مختلف، یک لیگاند آلی را می‌توان برای ایجاد چندین MOF جفت کرد (شکل ۳).

به دلیل اتم‌های کربن هیبریدی بیشتر sp^2 و مساحت زیاد سطح استفاده شده است [۵۴]. در محل کاتالیستی مواد سرریز، مولکول‌های هیدروژن شکافته می‌شوند و سپس به گیرنده‌هایی با سطح وسیع منتقل می‌شوند. تعامل بین آموکسی سیلین (AMX) و چندین Zr-MOF اندازه‌گیری شد و در نتیجه UiO-66-NH₂ عملکرد بیشتری برای جذب H₂ داشت. مکانیسم جذب AMX روی Zr-MOFها در شکل (۲)، نشان داده شده است: (۱) برهمکنش با اسید-باز لوئیس، (۲) تعاملات بین $\pi - \pi$ و $n - \pi$ EDA، (۳) پیوند هیدروژن و (۴) $\pi - H_2$ برهمکنش با الکترواستاتیک، در اینجا NH₂ به عنوان باز لوئیس عمل می‌کند و اسید لوئیس گروه‌های حاوی O بودند. مکانیسم جذب اولیه برهمکنش، وابسته به pH بین اسید لوئیس و باز است. در UiO-66-NH₂ حلقه بنزن به عنوان گیرنده $\pi - electron$ و $(-COO-)$ به عنوان جایگزین برای حذف الکترون استفاده شد.



هر توپولوژی چارچوب دارای اندازه منافذ مشخص و سطح موجود است [۵۷].



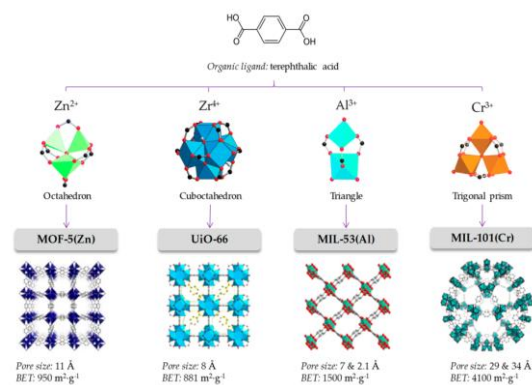
شکل ۴. نمونه هایی از تغییر در هندسه MOFها بسته به آرایش متقابل جانشین ها در مولکول پیوند دهنده. کره های زرد، حجم منافذ را نشان می دهند [۵۸].

۲-۲- MOF با سطح بالا

MOFها به دلیل سطح فوق العاده بالا می توانند گازها را در چارچوب فلزی خود جذب کنند، به طور گسترده مورد استفاده قرار می گیرند. مساحت سطح به طور مستقیم با جذب H_2 متناسب است. مرحله عملیات حرارتی به افزایش سطح ریز متخلخل و منافذ کمک می کند [۵۹]. یک پلیمر از کامپوزیت های مبتنی بر ماتریس ریز متخلخل ذاتی (PIM-1) با استفاده از پرکننده چارچوب آروماتیک متخلخل (PAF-1) برای افزایش سطح متخلخل و برای جذب موثر هیدروژن تهیه می شود. PAF-1 دارای مساحت $3787 \text{ m}^2/\text{g}$ و $1/47$

درصد وزنی جذب H_2 بود. برای $37/5\%$ PAF-1، ظرفیت هیدروژن PIM-1 84% افزایش یافت [۳۰]. MOFهای محاسباتی تولید شده برای جذب انجمادی هیدروژن در 77 کلوین مورد مطالعه قرار گرفتند. در 77 کلوین و 100 بار، حداکثر بار حجمی هیدروژن حدود 60 گرم در لیتر و ظرفیت حجمی 57 گرم در لیتر است. راندمان مخزن هیدروژن جذب شده 50 درصد بیشتر از مخزن گاز هیدروژن فشرده $^1(CHG)$ (37 گرم در لیتر)

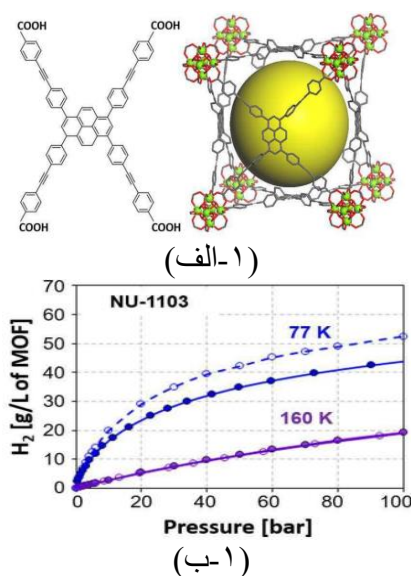
بنابراین، با استفاده از ترکیب های مختلف می توان مقدار زیادی MOF تولید کرد. با حفظ ساختار و تقارن، زنجیره های کربنی اتصالات ممکن است برای تنظیم اندازه منافذ آن ها گسترش یابد. طول پیوند زنجیر کربنی، اندازه منافذ ساختار MOF را تعیین می کند و پیوند دهنده با جایگزین هایی برای خواص شیمیایی و انتخاب پذیری بهتر تقویت می شود [۵۵]. واحدهای ساختمان ثانویه: افزودن یک پیوند دهنده به SBU می تواند ویژگی های سلول واحد را به دلیل طولانی شدن زنجیره کربن یا تقارن به دلیل تغییر در نحوه چیدمان توابع نسبت به یکدیگر تغییر دهد (شکل ۴). اعداد هماهنگی SBUها می تواند از 3 تا 66 متغیر باشد. اصلاحات پس سنتتیک (PSM) برای SBUها انجام می شود تا MOFهای جدید را برای کنترل قابلیت و عملکرد MOFها تولید کنند. ادغام یون های مهمان و گروه های عاملی در SBUها می تواند به طور قابل توجهی رسانایی پروتون MOF را افزایش دهد. SBUهایی که نمی توانند با استفاده از روش سنتی سنتز شوند، اکنون می توانند با استفاده از رویکرد PSM این کار را انجام دهند [۲۲]. پیوند دهنده آلی: جهت گیری پیوند دهنده آلی می تواند توپولوژی های ساختاری را تعیین کند. پیوند عامل دار Zr-dmbd (دیمرکاپتو- $1/4$ -بنزندی کربوکسیلات) این خاصیت را داشت که غلظت Hg^{2+} را در آب زیر 0.01 ppm کاهش دهد [۵۶].



شکل ۳. رویکرد گره و اتصال دهنده برای آماده سازی MOF. انتخاب مناسب پیوند دهنده آلی (خطی در مورد اسید ترفتالیک) و هندسه اتصال خوشه فلزی منجر به توپولوژی مورد نظر می شود.

⁹ Compressed hydrogen gas

⁸ Post synthetic modification



شکل ۵. (الف) ساختار لینکرهای ۶ متصل با she-MOF-1 و لینکرهای ۴ متصل با NU-1103، (ب) جذب هیدروژن شبیه سازی شده در مقایسه با جذب تجربی تخمین زده شده در She-MOF-1 تازه فعال شده و با جذب تجربی اندازه گیری شده در NU-1103 دو ساله در ۷۷ کلوین و ۱۶۰ کلوین، مقادیر شبیه سازی شده در نمادهای باز نشان داده شده‌اند و مقادیر تجربی در نمادهای بسته [۲۲].

۲-۳- MOF با ظرفیت ذخیره سازی بالا در دمای محیط

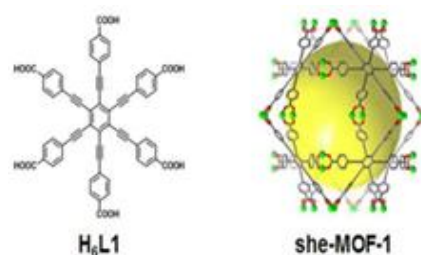
ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن MOFs در دماهای برودتی (۷۷ کلوین) بسیار بالا است که نزدیک به هدف ذخیره سازی هیدروژن DOE ایالات متحده است. با این حال، برای اهداف عملی، ذخیره هیدروژن در ۷۷ کلوین امکان پذیر نیست. هیدروژن در دمای اتاق و فشار اتمسفر به صورت گاز و اندروالس ظاهر می‌شود. گرمای جذب ایزوستریک بالا MOF ها معمولاً نگهداری قابل توجهی از هیدروژن را در دمای اتاق نشان می‌دهد. با افزودن یک کاتالیست Pt/C، جذب هیدروژن برای CuBTC ریز متخلخل به میزان ۳/۵ در ۲۹۸ کلوین و ۲۰ بار بهبود یافت [۵]. در این کار سنتز MOF های مبتنی بر منیزیم (MOFs = ZIF-8، ZIF-67، MOF-74) با استفاده از روش رسوب - کاهش مورد مطالعه قرار گرفته است. MOFs در $MgCl_2$ حل شد تا جذب هیدروژن را بهبود بخشد. افزودن منیزیم به

است. یک توالی MOF جدید (she-MOF-x) سنتز شد و با NU-1103 MOF موجود مقایسه شد (شکل ۵). she-MOF-1 در مقایسه با NU-MOF 1 پایدارتر بود و ظرفیت تحویلی ۴۳/۲ گرم در لیتر و ۱۲/۶ درصد وزنی داشت [۲۲]. ظرفیت ذخیره سازی هیدروژن برای الکل فورفورال، اتیلن، استونیتریل و پیش ساز کربن وینیل سیانید با قالب سخت زئولیت X۱۳ مورد مطالعه قرار گرفت. مساحت سطح کربن ها $2841 \text{ m}^2/\text{g}$ و

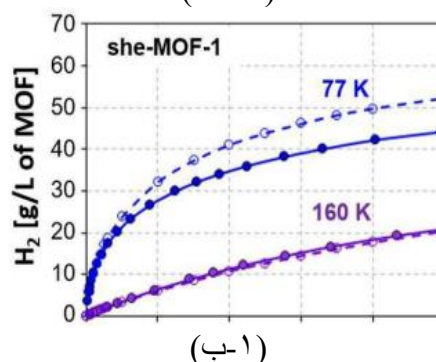
حجم منافذ $1.83 \text{ cm}^3/\text{g}$ - 1.13 بود. مساحت

سطح و حجم منافذ برای الکل فورفورال و کربن پیش ساز اتیلن، بالا بود. الکل فورفورال به عنوان یک واسطه کربن دارای $2841 \text{ m}^2/\text{g}$ مساحت

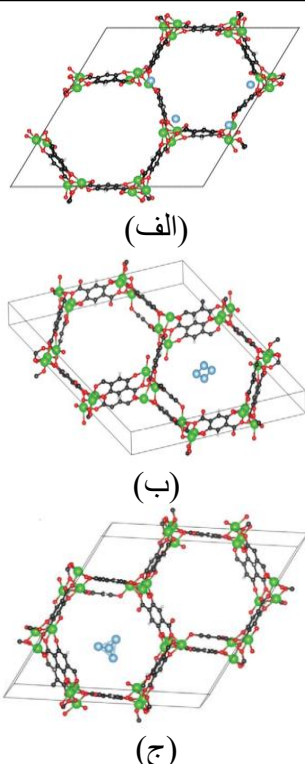
سطح و ۳/۶ درصد جذب هیدروژن در ۷۷ کلوین و ۲۰ بار برای CXFAETS بود [۴۷]. MOF با چگالی بیشتر منجر به ظرفیت جذب وزنی کمتر می‌شود، در حالی که جذب حجمی بالاتر است زیرا چگالی اسکلت بر جذب گاز تأثیر می‌گذارد. مساحت سطح، تخلخل و گرمای ایزوستریک با ظرفیت جذب هیدروژن نسبت مستقیم دارند.



(الف-۱)



(ب-۱)



شکل ۶. سه پیکربندی مختلف از اتم‌های ${}^4\text{Ti}$ روی سطح Mg-MOF-74 (الف) اتم‌های ${}^4\text{Ti}$ در سایت‌های MgO_2 به دام افتاده اند. (ب، ج) دو پیکربندی از یک خوشه ${}^4\text{Ti}$ در مرکز منافذ شش ضلعی [۷].

۲-۴- ذخیره سازی هیدروژن در حالت جامد
عناصر اصلی در تکنیک ذخیره سازی هیدروژن حالت جامد، تخلخل است. کاهش راندمان وزنی و حجمی ذخیره سازی هیدروژن با ترکیب (مواد + محفظه + مبدل حرارتی) تعیین می‌شود. در دماهای زیر ۱۱ کلوین، هیدروژن جامد تولید شده دارای چگالی $70/6$ کیلوگرم بر متر مکعب است. مهمترین پارامتر ترمودینامیکی برای جذب حالت جامد، گرمای تشکیل است [۶۳، ۶۲]. تأثیر بر مولیبدات استرانسیم سریم $(\text{SrCe}_2(\text{MoO}_4)_4)$ با افزودن هولمیوم و ایتربیوم مورد مطالعه قرار گرفت. از آن جایی که یون‌های هیدروژن برهم کنش دارند، جذب هیدروژن از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است. بالاترین ظرفیت تخلیه جریان در $\text{Ho/Yb} = 0.1/0.3$ با 3250 mAhg^{-1} (۳/۲ درصد وزنی) به دست می‌آید [۶۴]. انتخاب مواد، اندازه و ضخامت دیواره ظرف برای ذخیره هیدروژن حالت جامد بر بازده حجمی و وزنی تأثیر می‌گذارد. محیط ذخیره سازی بر مصرف انرژی تأثیر می‌گذارد. با دمای عملیاتی و اثر حرارتی

بهبودهای قابل توجهی در خواص هیدروژن زدایی دست یافت و Mg/ZIF-67 MOF به کمترین دما (۲۸۹ درجه سانتیگراد) برای آزادسازی هیدروژن نیاز داشت. رویکرد DMOL3 برای مطالعه جذب هیدروژن کلسیم روی Mg_4O با گرافین به عنوان پیوند دهنده (MOF-Ca_8) استفاده می‌شود. کلسیم در MOF-Ca_8 شش مولکول H_2 را با انرژی اتصال ۳ الکترون ولت جذب کرد. شبیه سازی دینامیک مولکولی نشان داد که هیدروژن بین دمای ۳۷۳-۲۷۳ کلوین آزاد می‌شود و دارای ۶/۳۲ درصد وزنی و مقدار ترمودینامیکی قابل استفاده ۳/۸۹ است [۶۰]. DFT برای تجزیه و تحلیل مولکول‌های مختلف H_2 استفاده می‌شود که جذب شیمیایی و فیزیکی روی کمپلکس TiC_6H_6 می‌شوند. H_2 توسط مخلوطی از جذب شیمیایی و جذب فیزیکی به TiC_6H_6 متصل شد. در دمای اتاق، جذب هیدروژن روی TiC_6H_6 با درصد وزنی ۶/۰۲ درصد محاسبه شد [۶۱]. برای Mg-MOF-74 ، جذب هیدروژن سایت‌های جذب Ti مورد بررسی قرار گرفته است. اتم Ti ابتدا در محل MgO_2 جذب می‌شوند، با انرژی اتصال ۲/۹۲ الکترون ولت به عنوان پایدارترین محل در نظر گرفته می‌شود، و سپس در محل‌های توخالی و روی O متصل می‌شوند (شکل ۶). در دماهای ۷۷، ۱۵۰ و ۲۹۸ کلوین، جذب هیدروژن ۱/۸۱، ۱/۷۴ و ۱/۲۹ درصد وزنی بود و هر اتم Ti می‌توانست حداکثر سه اتم هیدروژن را به هم متصل کند [۳]. نانوبلورهای منیزیم به شکل دیسک شش ضلعی در MOF-SNU-90 ساخته شدند که می‌توانند هیدروژن را هم با جذب فیزیکی و هم جذب شیمیایی ذخیره کنند. Mg@SNU-90 برای جذب H_2 دارای ۰/۵۴ درصد وزنی است. با افزایش غلظت منیزیم، گرمای ایزوستریک جذب برای Mg@SNU-90 تا ۱۱/۶ کیلوژول بر مول بهبود یافت و جذب H_2 با ۰/۷۱ درصد وزنی در ۴۷۳ کلوین و ۳۰ بار را نشان داد. نتایج نشان داد که MgH_2 منبع دفع است [۱۹، ۵۱]. جذب هیدروژن، ۹/۱ هیدروژن در واحد فرمول برای IRMOF-8 در ۲۹۸ کلوین و ۱۰ بار است [۶۲].

۳-اصلاح MOF برای ذخیره سازی هیدروژن

۳-۱- MOF طبیعی

MOFهای طبیعی به دلیل مساحت سطح بالا، اندازه منافذ، تخلخل و خواص کاتالیستی مورد توجه قرار گرفته‌اند. یک مکانیسم همکاری در MOF-های بکر وجود دارد که در آن جذب هیدروژن توسط سایت‌های فلزی در چارچوب‌ها ایجاد می‌شود. حدود ۵۰۰۰۰۰ چارچوب فرضی فلز-آلی (MOF) به صورت محاسباتی مورد بررسی قرار گرفتند که در آن‌ها سه MOF، (IRMOF-20، SNU-70، UMCM-9، و PCN-610/NU-100) بیش از ذخیره هیدروژن قابل استفاده بودند [۲۲]. در مقایسه با MOF-5 و IRMOF-20 برای طیف وسیعی از نوسانات فشار، هر سه MOF دارای ظرفیت وزنی بالا و ظرفیت حجمی بسیار قابل استفاده H₂ بودند [۶۸]. با استفاده از شبیه‌سازی مولکولی، ژنوم مواد نانومتخلخل (NMG)، که از ۸۵۰۰۰۰ ساختار تشکیل شده است، به‌صورت محاسباتی غربالگری شد تا جذب فیزیولوژیکی هیدروژن را تشخیص دهد [۳۸]. مواد MOF-210، PCN-68، NOTT-400 و ZIF-8 عملکرد عالی ذخیره‌سازی هیدروژن ۴۰ گرم در لیتر را نشان دادند. فشرده سازی بروندی در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم، تحویل انرژی خالص را افزایش داد [۱۰]. مطالعه جذب انجمادی مخازن MOF-5 و MIL-101 برای سوخت هیدروژنی در دماهای بروندی انجام شد. دمای مخزن در طول سوخت رسانی به دلیل اینرسی حرارتی بالا و آنتالپی تبخیر تغییر نکرد. در مقایسه با ذخیره سازی هیدروژن فشرده کرایو در دمای زیر ۸۰ کلوین، جذب انجمادی ۱۰ درصد (MOF-5) یا ۲۰ درصد (MIL-101) افزایش یافت [۷۰ و ۶۹].

۳-۲- MOF با مراکز فلزی

MOFهای سنتز شده با استفاده از خوشه‌های اکسید فلزی یک چارچوب کریستالی را تشکیل می‌دهند که دارای تخلخل دائمی است و انرژی اتصال قوی بر اساس نوع فلز ایجاد می‌کند. مکانیسم جذب در این MOFها بسته به اکسیدهای فلزی می‌تواند جذب فیزیکی یا جذب شیمیایی باشد. آمونیاک بوران (AB) در داخل MOF-74-Mg به صورت نانو

جذب و دفع هیدروژن افزایش می‌یابد [۶۵]. MOF-74 به دلیل برهمکنش قوی هیدروژن با اتم فلز، گرمای ایزوستریک جذب هیدروژن (۱۰ kJ/mol) را در ۲۰ کلوین و ۱ اتمسفر نشان می‌دهد. برای افزایش مکان‌های فعال MOF-Mg 74 از لیگاند آلی آروماتیک برای به دست آوردن جذب هیدروژن ۴/۵ درصد وزنی در ۳۵ بار استفاده شد [۶۶].

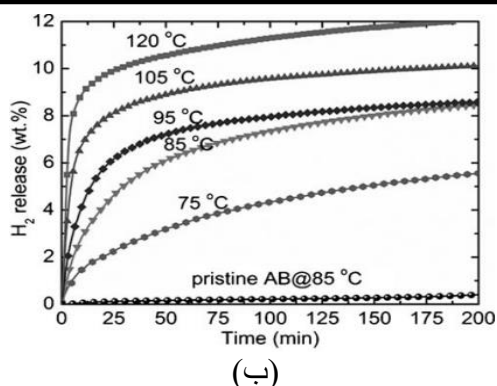
۲-۵- پایداری MOF ها

با توجه به این واقعیت که واکنش هیدروژن می‌تواند به طور قابل توجهی بسته به دما متفاوت باشد، اندازه‌گیری پایداری MOF بسیار مهم است. اگر حلال حذف شود، یک MOF ناپایدار می‌تواند تعیین ساختار کریستالی را دشوار کند یا ممکن است به طور کلی فرو بریزد. فلزات با ظرفیت بالا اضافه شده به MOF با نرخ تبادل لیگاند پایین منجر به MOFهای بسیار پایدار می‌شود [۲۲]. مواد MOF را می‌توان به طور مکرر در دماهای بروندی به منظور ارزیابی پایداری در ذخیره سازی هیدروژن بررسی کرد. برای انجام آزمایش، MOF ها در نگهدارنده‌های فولادی استوانه‌ای که در مخازن تحت فشار لوله‌ای با فشارهای بین ۵/۰ تا ۱۰ مگاپاسکال قرار می‌گیرند، بارگذاری می‌شوند [۶۷]. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که فلزات با ظرفیت بالا و MOFهای مبتنی بر کربوکسیلات، پایداری فوق‌العاده‌ای نشان دادند و MOFهای حاوی فلز فعال ردوکس را می‌توان در مطالعات بیشتر در مورد ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای اتاق مورد بهره‌برداری قرار داد.

۲-۶- روش های بارگذاری

روش‌های مختلف بارگذاری MOFها می‌توانند بر خواص کاتالیست تأثیر بگذارند و می‌توانند پایداری MOF را تغییر دهند. MOF-66-NH₂ با MPC-ZrO₂ با استفاده از روش اشباع مرطوب برای تشکیل Ru/MPC-ZrO₂ بارگذاری شد. یک سایت فعال Ru به خوبی پراکنده در MOF با این روش تولید شد [۶۷]. MOFها با نانومواد ایجاد شده توسط تکنیک سنگ زنی جامد پر می‌شوند. توانایی MOFs برای جذب هیدروژن با نانو حصار فلزات فعال افزایش یافت. فلزات با ظرفیت بالا می‌توانند قابلیت جذب هیدروژن خود را از طریق ناخالص سازی MOF افزایش دهند.

¹ nanoporous materials genome

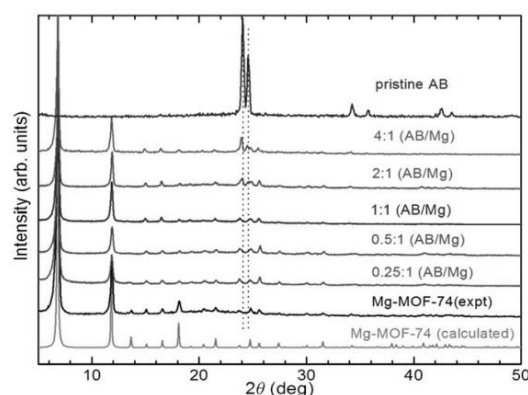


شکل ۸. سینتیک‌های همدمای دفع H_2 از AB-Mg-MOF-74 در دماهای مختلف برای نسبت مولی AB/Mg: (الف) ۰/۵ و (ب) ۱ [۵۰].

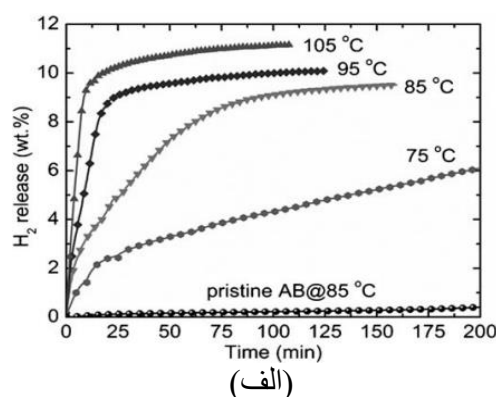
۳-۳-۳. ناخالص سازی در MOF

پتانسیل ذخیره سازی هیدروژن را می‌توان با معرفی یون‌های فلزی به MOF ها بهبود بخشید. مطالعه DFT برای ناخالص سازی بوروفن با اتم فلز (Li، Na و K) ارزیابی شده است. مکانیسم سرریز در MOF‌هایی که دارای عناصر ناخالص سازی با ظرفیت جذب هیدروژن بالا هستند مشاهده می‌شود. مواد بر اساس الگوی سوراخ دوره‌ای مختلف به صورت S1، S2، S3 مشخص می‌شوند. بوروفن دارای لیتیوم دارای ظرفیت هیدروژن وزنی ۸/۳۶ درصد وزنی، ۱۱/۴۹ درصد وزنی، ۱۳/۹۶ درصد وزنی برای S1، S2 و S3 در حالی که ۱۰/۳۹ درصد وزنی و ۹/۰۶ درصد وزنی برای S2 و S3 ناخالص شده سدیم بود. دمای دفع H_2 حدود ۲۰۰ تا ۲۲۰ کلین بود، که در آن بوروفن ناخالص شده با پتاسیم و S1 آلائیده شده با سدیم به دلیل انرژی جذب نامطلوب نامناسب بودند [۷۱]. ایتريوم (Y) با گرافن متخلخل برای مطالعه ظرفیت ذخیره هیدروژن ناخالص شده است. برای PG یک طرفه، اتم‌های Y می‌توانند شش مولکول هیدروژن را با ظرفیت ۴/۷۸ درصد وزنی جذب کنند. گرافن متخلخل دو طرفه ۱۴ مولکول H_2 را با انرژی متوسط جذب ۰/۲۳- الکترون ولت بر هیدروژن جذب می‌کند و ۷/۸۷ درصد وزنی ظرفیت ذخیره هیدروژن را محاسبه می‌کند [۷۲]. ADC (آزولندی کربوکسیلات) MOF-5

محصور شد که سینتیک هیدروژن زدایی را برای تولید هیدروژن تمیز و کاهش محصولات جانبی خطرناک بهبود بخشید. ساختار MOF در نتیجه افزودن AB به جای Mg تغییر یافته است (شکل ۷). Mg-MOF قادر به پشتیبانی از ۲۶ درصد وزنی نانومحصور AB بود (شکل ۸). با توجه به بررسی دفع برنامه ریزی شده با دما، AB-Mg-MOF دارای ۱۱ درصد وزنی ظرفیت H_2 در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در مقابل ۶ درصد وزنی برای AB طبیعی بود [۵۰].



شکل ۷. الگوهای پراش اشعه ایکس -Mg-MOF-74 تمیز و بارگذاری شده با AB و AB طبیعی. خطوط عمودی نقطه‌دار موقعیت قله‌های AB طبیعی را نشان می‌دهند که فقط برای نمونه‌های AB/Mg 2:1 و ۴:۱ ظاهر می‌شوند [۵۰].



برای ارزیابی ویژگی‌های ذخیره‌سازی MOF-5 H₂ 650، تئوری‌های DFT و GCMC مورد مطالعه قرار گرفتند. جذب H₂ با افزودن پیوندهای جایگزین Mg/Ca و B(OH)₂ تا ۲۰ درصد افزایش یافت که ذخیره سازی H₂ بالاتری را نشان داد. مولکول‌های H₂ در نواحی گوشه‌ای قرار دارند و نشان می‌دهند که الکترونگاتیوی پایین‌تر جذب H₂ را افزایش می‌دهد [۲۹].

۴-۳-۴- تأثیر عوامل اساسی بر ذخیره سازی هیدروژن

۴-۱-۴- در مقایسه با دماهای پایین‌تر، ظرفیت جذب MOF در دماهای بالاتر به شدت کاهش می‌یابد. با افزایش دما، جذب شیمیایی افزایش یافت اما جذب فیزیکی کاهش می‌یابد. MOF ناخالص شده با فلز، پتانسیل جذب هیدروژن بالاتری خواهد داشت. دماهای بالا منجر به کاهش قابل توجهی در توانایی جذب نمی‌شود، بلکه می‌تواند گزینش پذیری را افزایش دهد [۷۵]. برای MOF ها، مشخص شده است که ظرفیت کل حجمی با کاهش دما افزایش می‌یابد. حساسیت به دما به دلیل گرمای ایزوستریک بزرگتر فرآیند جذب هیدروژن افزایش یافته است [۷۶]. Ni₂ (m-dobdc) دارای جذب هیدروژن بالاتری نسبت به هیدروژن فشرده در دمای محیط است [۷۷]. MOF تعبیه شده منیزیم (Mg@SNU-90) با افزایش ظرفیت جذب به کاهش دمای جذب شیمیایی کمک کرد. نانوبلورهای منیزیم ناخالص شده با SNU-90 باعث افزایش جذب هیدروژن شده است. به دلیل محتوای بالای منیزیم در Mg@SNU-90^c و خواص جذب شیمیایی، جذب هیدروژن از ۰/۲ درصد وزنی (۳۲۳ کلوین) به ۰/۷۱ درصد وزنی (۴۷۳ کلوین) در ۳۰ بار افزایش یافت. نانوذرات منیزیم دمای دفع را کاهش و گرمای ایزوستریک جذب هیدروژن را افزایش می‌دهد [۶۱].

۴-۲-۴- فشار

تا زمان تعادل، ظرفیت جذب هیدروژن به صورت خطی با فشار تغییر می‌کند. با ۱ درصد وزنی جذب هیدروژن، جذب هیدروژن به صورت خطی در فشار ۲۰ بار افزایش یافت [۵]. با افزایش فشار برای MOF-519 و MOF-520، گرمای ایزوستریک جذب کاهش یافت [۴۱]. جذب هیدروژن وزنی و حجمی با فشار برای MOF-5

ناخالص شده برای افزایش جذب H₂ سنتز می‌شود. در MOF-5 مولکول‌های H₂ از گوشه‌ها به پیوند دهنده‌های BDC با افزایش فشار منتقل می‌شوند. در مقابل، در MOF-5-ADC، واحدهای H₂ از پیوند دهنده‌های BDC به پیوند دهنده‌های ADC منتقل می‌شوند و بنابراین جذب هیدروژن بهبود می‌یابد زیرا الکترون‌ها را افزایش می‌دهد و فاصله باند را کاهش می‌دهد [۳۶].

۴-۳-۴- هیبرید MOF

کارایی MOF ها را می‌توان با جفت شدن با مواد مکمل مانند اکسید گرافن افزایش داد. MOF های ترکیبی از مکانیسم‌های مختلفی مانند تفکیک، جذب فیزیکی و جذب شیمیایی بسته به کامپوزیت‌های مورد استفاده پیروی می‌کردند. در این مطالعه، اکسید گرافن کاهش یافته Zr-MOF (rGO) با استفاده از فرآیند لایه برداری حرارتی ایجاد می‌شود. rGO بدون تغییر ساختار کریستالی در مواد MOF گنجانیده شد. با افزودن rGO، سطح Zr-MOF از ۱۱۱۶ m²/g به ۱۴۸۰ m²/g افزایش

یافت و غلظت هیدروژن از ۱/۴ درصد وزنی به ۱/۸ درصد وزنی افزایش یافت [۳۶]. برای ارزیابی ویژگی‌های ذخیره‌سازی MOF-650 H₂، تئوری‌های DFT و GCMC مورد مطالعه قرار گرفتند. جذب H₂ با افزودن پیوندهای جایگزین Mg/Ca و B(OH)₂ تا ۲۰ درصد افزایش یافت که ذخیره سازی H₂ بالاتری را نشان داد. مولکول‌های H₂ در نواحی گوشه‌ای قرار دارند و نشان می‌دهند که الکترونگاتیوی پایین‌تر جذب H₂ را افزایش می‌دهد [۲۹]. انرژی جذب H₂ و CO₂ برای M-Cu-BTC های مختلف با استفاده از محاسبات DFT مورد مطالعه قرار می‌گیرد. CO₂ با دو مکانیسم کربوکسیل (COOH) و فرمت (HCOO) برای تشکیل اسید فرمیک با هیدروژن واکنش نشان می‌دهد. MoeCuBTC سد انرژی بالاتری برای CO₂ نسبت به H₂ داشت، که به واکنش با H₂ کمک می‌کند. بنابراین برای استفاده از هیدروژن برای تبدیل سوخت، انرژی جذب باید بالاتر از H₂ باشد تا CO₂ فعال شود [۷۴]. جدول (۱)، نشان می‌دهد که رابطه بین جذب هیدروژن و سطح و فشار BET متناسب است. پلاتین (۰/۴۳٪) ناخالص شده MOF-177 بالاترین جذب هیدروژن را در دمای محیط، ۱/۲۹ درصد وزنی داشت.

افزایش یافت. جذب هیدروژن در درجه اول تک لایه در توالی NU-110x MOFs بود و بارگیری هیدروژن در ۴۰ بار اشباع شد [۲۲].

۳-۴- ترکیب‌بندی

تغییرات ساختاری می‌تواند ظرفیت جذب آن‌ها را افزایش دهد. PCN-68 در مقایسه با PCN-61 جذب هیدروژن بالاتری داشت [۶۶]. جذب هیدروژن ۴۵ میلی گرم (۲۰ بار) در هر گرم MOF-5 مشاهده می‌شود [۵]. Ni₂ (m-dobdc) دارای ظرفیت جذب ۱۱/۹ گرم هیدروژن در هر لیتر MOF است [۷۸]. افزودن Mg-MOF-74 به آمونیاک بوران دمای آزادسازی هیدروژن را بهبود بخشید. به دلیل فعل و انفعالات بین مولکولی AB-AB، نسبت AB/Mg کمتر از ۱:۱ حفظ می‌شود تا آزادسازی هیدروژن افزایش یابد [۵۰]. در ژئولیت X_{۱۳}، تأثیر چندین پیش ساز کربن بررسی شده است. کشف شد که کامپوزیت CXFAETS دارای بیشترین سطح BET و ظرفیت جذب هیدروژن است [۴۷].

۵- فرصت هایی برای MOF در فضای ذخیره

سازي H₂

به عنوان جایگزینی برای ذخیره انرژی پاک می‌توان از MOF ها استفاده کرد. استفاده از MOF که به نظر می‌رسد ظرفیت هیدروژن بالاتری نسبت به گاز هیدروژن فشرده دارد، می‌تواند هزینه سوخت خودروهای هیدروژنی را کاهش دهد. برای کاربردهای خودرویی، می‌توان از MOF با قابلیت جذب هیدروژن کافی در دمای اتاق استفاده کرد [۷۷]. در دمای اتاق، منافذ MOF های با ساختار سه بعدی می‌توانند مولکول های گاز هیدروژن را به شدت جذب کرده و مولکول های گاز را متراکم کنند. برای جلوگیری از خرابی ناشی از رطوبت، چندانسازهای MOF را می‌توان به صورت سه بعدی پرینت کرد. با استفاده از سلول های سوختی غشای تبادل پروتون (PEM)، می‌توان هیدروژن ذخیره شده را به انرژی تبدیل کرد [۷۹].

۶- نتیجه گیری و توصیه های پیشنهادی

۱-۶- نتیجه گیری برای ذخیره انرژی

برای کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی، روندهای فعلی و یک مرور کلی از پیشرفت‌ها در ذخیره‌سازی هیدروژن با استفاده از MOF‌هایی که

حاوی مواد سطح بالایی هستند، ارائه شده‌اند. سطح BET، تخلخل، و حجم منافذ همگی به طور مستقیم با جذب هیدروژن متناسب هستند. برای تقویت قابلیت جذب هیدروژن، MOF ها را می‌توان به فلزات بی اثری مانند Pt، Pd و Ru ناخالص کرد. جذب کربن، که ترکیبی از جذب و ذخیره برودتی است، می‌تواند برای افزایش ظرفیت جذب هیدروژن استفاده شود. بنابراین، بسیاری از تکنیک‌ها، از جمله ناخالص سازی با یون‌های فلزی، نانوذرات، و ایجاد کامپوزیت‌ها، می‌توانند ظرفیت MOF را برای ذخیره هیدروژن افزایش دهند [۸۰]. بهینه سازی چارچوب های فلزی-آلی ساده خواهد بود اگر اثرات این تاکتیک‌ها شناخته شوند. از نظر توانایی MOF ها برای اتصال هیدروژن، دما، فشار و ترکیب آن‌ها می‌توانند عوامل مهمی باشند. رسانایی کم MOF ها را می‌توان با ناخالص سازی برای استفاده در سلول‌های سوختی افزایش داد. بنابراین این فناوری سبز می‌تواند با تبدیل به سلول‌های سوختی به کاهش کربن در صنایع کمک کند. ظرفیت جذب هیدروژن باید در شرایط دمای محیط با فشار پر شدن به نسبت کم در محدوده (۱۰۰ بار یا کمتر) به عنوان سوخت برای خودروهای هیدروژنی مورد استفاده قرار گیرد.

۲-۶- پیشنهاد های آینده

با توجه به اینکه MOF ها قابلیت جذب هیدروژن بسیار محدودی دارند، مطالعات آینده باید بر درک مواد MOF برای مدیریت هیدروژن در دمای محیط متمرکز شود. تمرکز تحقیقات بر روی مکانیسم کاتالیستی و حلال های اقتصادی ضروری است. هزینه سرمایه گذاری دقیق و مقایسه اقتصادی روش‌های ذخیره سازی هیدروژن هنوز به دست نیامده است. مطالعات مدل‌سازی که شرایط سخت واقعی را با تمام پیچیدگی‌های درگیر در نظر می‌گیرند، باید بر روی آن‌ها متمرکز شوند. با این حال، هنوز یافتن کاتالیستهای MOF پایدار، قابل بازیافت و کارآمد با تقسیم آب مقرون به صرفه دشوار است، بنابراین قبل از کاربرد عملی به مطالعه بیشتری نیاز است.

۷- منابع

[1] Barghi Jahromi MS, Kalantar V, Akhijahani HS, Kargarsharifabad H. Recent progress on solar cabinet dryers for

properties of ball-milled multi-wall carbon nanotubes. *International journal of hydrogen energy*. 2009;34(3):1437-1443. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.085>

[9] Allendorf MD, Hulvey Z, Gennett T, Ahmed A, Autrey T, Camp J, Cho ES, Furukawa H, Haranczyk M, Head-Gordon M, Jeong S. An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*. 2018; 11(10): 2784-2812.

<https://doi.org/10.1039/C8EE01085D>

[10] Thornton AW, Simon CM, Kim J, Kwon O, Deeg KS, Konstas K, Pas SJ, Hill MR, Winkler DA, Haranczyk M, Smit B. Materials genome in action: identifying the performance limits of physical hydrogen storage. *Chemistry of Materials*. 2017; 29(7): 2844-2854.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04933>

[11] Singh R, Altaee A, Gautam S. Nanomaterials in the advancement of hydrogen energy storage. *Heliyon*. 2020; 6(7): e04487.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04487>

[12] Liao YT, Matsagar BM, Wu KC. Metal-organic framework (MOF)-derived effective solid catalysts for valorization of lignocellulosic biomass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018; 6(11): 13628-13643.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03683>

[13] Lee CC, Chen CI, Liao YT, Wu KC, Chueh CC. Enhancing efficiency and stability of photovoltaic cells by using perovskite/Zr-MOF heterojunction including bilayer and hybrid structures. *Advanced Science*. 2019; 6(5): 1801715. <https://doi.org/10.1002/advs.201801715>

[14] Chueh CC, Chen CI, Su YA, Konnerth H, Gu YJ, Kung CW, Wu KC. Harnessing MOF materials in photovoltaic devices: recent advances, challenges, and

agricultural products equipped with energy storage using phase change materials. *Journal of Energy Storage* 2022;51:104434. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104434>

[2] Barghi Jahromi MS, Iranmanesh M, Samimi Akhijahani H. Thermo-Economic evaluation of a solar dryer with evacuated heat pipe collector and energy storage. *Journal of Applied and Computational Sciences in Mechanics*. 2021;32(1):39-58. <https://doi.org/10.22067/jacsm.2021.56640.0>

[3] Barghi Jahromi MS, Iranmanesh M. Experimental investigation on the use of PCM in a pistachio solar dryer by the evacuated heat pipe solar collector. *Journal of Pistachio Science and Technology*. 2019; 3(6): 73-87.

[4] Barghi Jahromi MS, Kalantar V, Abdolrezaie M. Experimental Study of Effect of Storage Phase Change Materials (PCM) on the Function of a Passive Solar Ventilator. *Modares Mechanical Engineering*. 2020; 20(7): 1709-1717. [20.1001.1.10275940.1399.20.7.23.6](https://doi.org/10.10275940.1399.20.7.23.6)

[5] Zacharia R, Rather SU. Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials. *Journal of Nanomaterials*. 2015; 2015: 1-18. <https://doi.org/10.1155/2015/914845>

[6] Kamali K, Barghi Jahromi MS, Sefid M. Energy and Exergy Analysis of a Direct Solar Steam Power Plant with Solar Parabolic Concentrator for Yazd City with Several Water Preheaters. *Karafan Quarterly Scientific Journal*. 2022;19(1):333-355. <https://doi.org/10.48301/kssa.2021.287183.1540>

[7] Suksaengrat P, Amornkitbamrung V, Srepusharawoot P, Ahuja R. Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in a Ti-Decorated Mg-Based Metal-Organic Framework-74. *ChemPhysChem*. 2016; 17(6): 879-884. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500981>

[8] Wang Y, Deng W, Liu X, Wang X. Electrochemical hydrogen storage

- EnergyStorage. 2022;52:104688.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104688>
- [21] Atashrouz S, Rahmani M. Predicting hydrogen storage capacity of metal-organic frameworks using group method of data handling. Neural Computing and Applications. 2020;32:14851-14864.
<https://doi.org/10.1007/s00521-020-04837-3>
- [22] Shet SP, Priya SS, Sudhakar K, Tahir M. A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage. International Journal of Hydrogen Energy. 2021; 46(21): 11782-11803.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.020>
- [23] Bakuru VR, DMello ME, Kalidindi SB. Metal-organic frameworks for hydrogen energy applications: advances and challenges. ChemPhysChem. 2019; 20(10): 1177-1215.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201801147>
- [24] Balderas-Xicohtencatl R, Schlichtenmayer M, Hirscher M. Volumetric hydrogen storage capacity in metal-organic frameworks. Energy Technology. 2018; 6(3): 578-582.
<https://doi.org/10.1002/ente.201700636>
- [25] Balderas-Xicohtencatl R, Schmieder P, Denysenko D, Volkmer D, Hirscher M. High volumetric hydrogen storage capacity using interpenetrated metal-organic frameworks. Energy Technology. 2018; 6(3): 510-512.
<https://doi.org/10.1002/ente.201700608>
- [26] Railey P, Song Y, Liu T, Li Y. Metal organic frameworks with immobilized nanoparticles: Synthesis and applications in photocatalytic hydrogen generation and energy storage. Materials Research Bulletin. 2017; 96: 385-394.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.04.020>
- [27] Shen L, Liang R, Wu L. Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts. Chinese Journal of Catalysis. 2015; 36(12): 2071-2088.
- perspectives. Journal of Materials Chemistry A. 2019; 7(29): 17079-95.
<https://doi.org/10.1039/C9TA03595H>
- [15] Konnerth H, Matsagar BM, Chen SS, Precht MH, Shieh FK, Wu KC. Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for fine chemical production. Coordination Chemistry Reviews. 2020; 416: 213319.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213319>
- [16] Yu X, Tang Z, Sun D, Ouyang L, Zhu M. Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications. Progress in Materials Science. 2017; 88: 1-48.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.03.001>
- [17] Liao YT, Ishiguro N, Young AP, Tsung CK, Wu KC. Engineering a homogeneous alloy-oxide interface derived from metal-organic frameworks for selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid. Applied Catalysis B: Environmental. 2020; 270: 118805.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118805>
- [18] Iranmanesh M, Akhijahani HS, Jahromi MS. CFD modeling and evaluation the performance of a solar cabinet dryer equipped with evacuated tube solar collector and thermal storage system. Renewable Energy. 2020; 145: 1192-1213.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.038>
- [19] Andersson J, Grönkvist S. Large-scale storage of hydrogen. International journal of hydrogen energy. 2019; 44(23):11901-11919.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>
- [20] Jahromi MS, Iranmanesh M, Akhijahani HS. Thermo-economic analysis of solar drying of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) integrated with evacuated tube solar collector and phase change material. Journal of

- templated carbons (ZTC) and their metal organic framework (MOF) composites for improved hydrogen storage properties. *Frontiers in Chemistry*. 2019; 7: 864. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00864>
- [34] Ibarra IA, Yang S, Lin X, Blake AJ, Rizkallah PJ, Nowell H, Allan DR, Champness NR, Hubberstey P, Schröder M. Highly porous and robust scandium-based metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Chemical Communications*. 2011; 47(29): 8304-8306. <https://doi.org/10.1039/C1CC11168J>
- [35] Wang Y, Lan Z, Huang X, Liu H, Guo J. Study on catalytic effect and mechanism of MOF (MOF= ZIF-8, ZIF-67, MOF-74) on hydrogen storage properties of magnesium. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(54): 28863-28873. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.110>
- [36] Musyoka NM, Ren J, Langmi HW, North BC, Mathe M, Bessarabov D. Synthesis of rGO/Zr-MOF composite for hydrogen storage application. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017; 724: 450-455. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.040>
- [37] Choi HJ, Dincă M, Dailly A, Long JR. Hydrogen storage in water-stable metal-organic frameworks incorporating 1, 3-and 1, 4-benzenedipyrazolate. *Energy & Environmental Science*. 2010; 3(1): 117-23. <https://doi.org/10.1039/B917512A>
- [38] Ahmed I, Jhung SH. Composites of metal-organic frameworks: preparation and application in adsorption. *Materials today*. 2014; 17(3): 136-146. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.03.002>
- [39] Chen S, Li Y, Mi L. Porous carbon derived from metal organic framework for gas storage and separation: the size effect. *Inorganic Chemistry Communications*. 2020; 118: 107999. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60984-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60984-6)
- [28] Kassaoui ME, Lakhal M, Abdellaoui M, Benyoussef A, El Kenz A, Loulidi M. Modeling hydrogen adsorption in the metal organic framework (MOF-5, connector): $Zn_4O(C_8H_4O_4)_3$. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(58): 33663-33674. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.168>
- [29] Yu S, Jing G, Li S, Li Z, Ju X. Tuning the hydrogen storage properties of MOF-650: a combined DFT and GCMC simulations study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(11): 6757-6764. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.114>
- [30] Rochat S, Polak-Kraśna K, Tian M, Holyfield LT, Mays TJ, Bowen CR, Burrows AD. Hydrogen storage in polymer-based processable microporous composites. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017; 5(35): 18752-18761. <https://doi.org/10.1039/C7TA05232D>
- [31] Sumida K, Horike S, Kaye SS, Herm ZR, Queen WL, Brown CM, Grandjean F, Long GJ, Dailly A, Long JR. Hydrogen storage and carbon dioxide capture in an iron-based sodalite-type metal-organic framework (Fe-BTT) discovered via high-throughput methods. *Chemical Science*. 2010;1(2):184-191. <https://doi.org/10.1039/C0SC00179A>
- [32] Bambalaza SE, Langmi HW, Mokaya R, Musyoka NM, Khotseng LE. Experimental demonstration of dynamic temperature-dependent behavior of UiO-66 metal-organic framework: compaction of hydroxylated and dehydroxylated forms of UiO-66 for high-pressure hydrogen storage. *ACS applied materials & interfaces*. 2020; 12(22), 24883-24894. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06080>
- [33] Molefe LY, Musyoka NM, Ren J, Langmi HW, Mathe M, Ndungu PG. Polymer-based shaping strategy for zeolite

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01607>

[46] Morassaei MS, Salehabadi A, Salavati-Niasari M, Akbari A. Preparation, structural analysis, and assessing the impacts of holmium and ytterbium on electrochemical hydrogen storage property of strontium cerium molybdate nanostructures. *Electrochimica Acta*. 2020; 356: 136851.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136851>

[47] Yang Z, Xiong W, Wang J, Zhu Y, Xia Y. A Systematic Study on the Preparation and Hydrogen Storage of Zeolite 13X-Templated Microporous Carbons. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016; 2016(13-14): 2152-2158. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501180>

[48] Sreedhar I, Kamani KM, Kamani BM, Reddy BM, Venugopal A. A Bird's Eye view on process and engineering aspects of hydrogen storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018; 91: 838-860.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.028>

[49] Gómez-Gualdrón DA, Colón YJ, Zhang X, Wang TC, Chen YS, Hupp JT, Yildirim T, Farha OK, Zhang J, Snurr RQ. Evaluating topologically diverse metal-organic frameworks for cryo-adsorbed hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*. 2016; 9(10): 3279-3289. <https://doi.org/10.1039/C6EE02104B>

[50] Gadipelli S, Ford J, Zhou W, Wu H, Udovic TJ, Yildirim T. Nanoconfinement and Catalytic Dehydrogenation of Ammonia Borane by Magnesium-Metal-Organic-Framework-74. *Chemistry-A European Journal*. 2011; 17(22): 6043-6047.

<https://doi.org/10.1002/chem.201100090>

[51] Lim DW, Yoon JW, Ryu KY, Suh MP. Magnesium nanocrystals embedded in a metal-organic framework: Hybrid hydrogen storage with synergistic effect on physi-and chemisorption. *Angewandte*

<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107999>

[40] Orcajo G, Montes-Andres H, Villajos JA, Martos C, Botas JA, Calleja G. Li-Crown ether complex inclusion in MOF materials for enhanced H₂ volumetric storage capacity at room temperature. *international journal of hydrogen energy*. 2019; 44(35): 19285-19293. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.151>

[41] Xia L, Liu Q. Adsorption of H₂ on aluminum-based metal-organic frameworks: A computational study. *Computational Materials Science*. 2017; 126: 176-181. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.09.039>

[42] Musyoka NM, Rambau KM, Manyala N, Ren J, Langmi HW, Mathe MK. Utilization of waste tyres pyrolysis oil vapour in the synthesis of Zeolite Templated Carbons (ZTCs) for hydrogen storage application. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2018; 53(11):1022-1028. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1471099>

[43] Ahmed A, Liu Y, Purewal J, Tran LD, Wong-Foy AG, Veenstra M, Matzger AJ, Siegel DJ. Balancing gravimetric and volumetric hydrogen density in MOFs. *Energy & Environmental Science*. 2017; 10(11): 2459-2471. <https://doi.org/10.1039/C7EE02477K>

[44] Grüner R, Bon V, Müller P, Stoeck U, Krause S, Mueller U, Senkovska I, Kaskel S. A new metal-organic framework with ultra-high surface area. *Chemical Communications*. 2014; 50(26): 3450-3452. <https://doi.org/10.1039/C4CC00113C>

[45] Yan Y, Da Silva I, Blake AJ, Dailly A, Manuel P, Yang S, Schroder M. High volumetric hydrogen adsorption in a porous anthracene-decorated metal-organic framework. *Inorganic Chemistry*. 2018; 57(19): 12050-12055.

- Russian Chemical Reviews. 2016; 85(3): 280. doi: 10.1070/RCR4554
- [59] Broom DP, Webb CJ, Fanourgakis GS, Froudakis GE, Trikalitis PN, Hirscher M. Concepts for improving hydrogen storage in nanoporous materials. *International journal of hydrogen energy*. 2019; 44(15): 7768-7779. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.224>
- [60] Kumar S, Kumar TD. Hydrogen trapping potential of Ca decorated metal-graphyne framework. *Energy*. 2020; 199: 117453. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117453>
- [61] Ma LJ, Wang J, Han M, Jia J, Wu HS, Zhang X. Adsorption of multiple H₂ molecules on the complex TiC₆H₆: An unusual combination of chemisorption and physisorption. *Energy*. 2019; 171: 315-325. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.018>
- [62] Abdellaoui M, Lakhal M, Benzidi H, Garara M, Benyoussef A, El Kenz A, Mounkachi O, Loulidi M, Ez-Zahraouy H. Enhancing of hydrogen storage properties of perovskite-type MgNiH₃ by introducing cobalt dopant (MgCo_xNi_{1-x}H₃) using first-principle calculations. *Applied Physics A*. 2019; 125(11): 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3052-4>
- [63] Boateng E, Chen A. Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage. *Materials Today Advances*. 2020; 6: 100022. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100022>
- [64] Moradi R, Groth KM. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019; 44(23): 12254-12269. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041>
- [65] Lototskyy M, Yartys VA. Comparative analysis of the efficiencies of hydrogen storage systems utilising solid
- Chemie International Edition*. 2012; 51(39): 9814-9817. <https://doi.org/10.1002/anie.201206055>
- [52] Zhou H, Zhang J, Zhang J, Yan XF, Shen XP, Yuan AH. Spillover enhanced hydrogen storage in Pt-doped MOF/graphene oxide composite produced via an impregnation method. *Inorganic Chemistry Communications*. 2015; 54: 54-56. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2015.02.001>
- [53] Guo JH, Li SJ, Su Y, Chen G. Theoretical study of hydrogen storage by spillover on porous carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020; 45(48): 25900-25911. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.146>
- [54] Ensafi AA, Jafari-Asl M, Nabiyan A, Rezaei B, Dinari M. Hydrogen storage in hybrid of layered double hydroxides/reduced graphene oxide using spillover mechanism. *Energy*. 2016; 99: 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.01.042>
- [55] Barghi Jahromi MS, Kalantar V, Sefid M, Iranmanesh M, Samimi Akhijahani H. Experimental study of phase change process of the paraffin as a PCM with copper foam and iron wool. *Journal of Renewable Energy and Environment*. 2023 . 10.30501/jree.2023.365995.1483
- [56] Bon V, Senkovska I, Kaskel S. Metal-organic frameworks. *Nanoporous Materials for Gas Storage*. 2019: 137-72. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_6
- [57] Rocío-Bautista P, Taima-Mancera I, Pasán J, Pino V. Metal-organic frameworks in green analytical chemistry. *Separations*. 2019; 6(3): 33. <https://doi.org/10.3390/separations6030033>
- [58] Butova VV, Soldatov MA, Guda AA, Lomachenko KA, Lamberti C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.126>

[72] Yuan L, Chen Y, Kang L, Zhang C, Wang D, Wang C, Zhang M, Wu X. First-principles investigation of hydrogen storage capacity of Y-decorated porous graphene. *Applied Surface Science*. 2017; 399: 463-468.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.054>

[73] Yu S, Li S, Meng X, Wan C, Ju X. Tuning the hydrogen adsorption properties of Zn-based metal-organic frameworks: Combined DFT and GCMC simulations. *Journal of Solid State Chemistry*. 2018; 266: 31-36.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.04.033>

[74] Dong X, Liu X, Chen Y, Zhang M. Screening of bimetallic M-Cu-BTC MOFs for CO₂ activation and mechanistic study of CO₂ hydrogenation to formic acid: a DFT study. *Journal of CO₂ Utilization*. 2018; 24: 64-72.

<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.014>

[75] Hao P, Shi Y, Li S, Zhu X, Cai N. Adsorbent characteristic regulation and performance optimization for pressure swing adsorption via temperature elevation. *Energy & Fuels*. 2018; 33(3): 1767-1773. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02829>

[76] Kaur G, Rai RK, Tyagi D, Yao X, Li PZ, Yang XC, Zhao Y, Xu Q, Singh SK. Room-temperature synthesis of bimetallic Co-Zn based zeolitic imidazolate frameworks in water for enhanced CO₂ and H₂ uptakes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016; 4(39): 14932-14938. <https://doi.org/10.1039/C6TA04342A>

[77] Kapelewski MT, Runcėvski T, Tarver JD, Jiang HZ, Hurst KE, Parilla PA, Ayala A, Gennett T, FitzGerald SA, Brown CM, Long JR. Record high hydrogen storage capacity in the metal-organic framework Ni₂ (m-dobdc) at near-ambient temperatures. *Chemistry of materials*. 2018; 30(22): 8179-8189.

state H storage materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015; 645: S365-S373. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.107>

[66] Liu J, Zou R, Zhao Y. Recent developments in porous materials for H₂ and CH₄ storage. *Tetrahedron Letters*. 2016; 57(44): 4873-4881. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.09.085>

[67] Akhijahani HS, Salami P, Iranmanesh M, Jahromi MS. Experimental study on the solar drying of Rhubarb (*Rheum ribes* L.) with parabolic trough collector assisted with air recycling system, nanofluid and energy storage system. *Journal of Energy Storage*. 2023; 60: 106451. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106451>

[68] Bucior BJ, Bobbitt NS, Islamoglu T, Goswami S, Gopalan A, Yildirim T, Farha OK, Bagheri N, Snurr RQ. Energy-based descriptors to rapidly predict hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Molecular Systems Design & Engineering*. 2019; 4(1): 162-174. <https://doi.org/10.1039/C8ME00050F>

[69] Petitpas G, Bénard P, Klebanoff LE, Xiao J, Aceves S. A comparative analysis of the cryo-compression and cryo-adsorption hydrogen storage methods. *International journal of hydrogen energy*. 2014; 39(20): 10564-10584. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.200>

[70] Aceves SM, Espinosa-Loza F, Ledesma-Orozco E, Ross TO, Weisberg AH, Brunner TC, Kircher O. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010; 35(3): 1219-1226. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.069>

[71] Wang L, Chen X, Du H, Yuan Y, Qu H, Zou M. First-principles investigation on hydrogen storage performance of Li, Na and K decorated borophene. *Applied Surface Science*. 2018; 427: 1030-1037.



<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03276>

[78] Ma LJ, Wang J, Han M, Jia J, Wu HS, Zhang X. Adsorption of multiple H_2 molecules on the complex TiC_6H_6 : An unusual combination of chemisorption and physisorption. *Energy*. 2019; 171:315-325. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.018>

[79] Jahromi MS, Kalantar V, Sefid M, Akhijahani HS, Iranmanesh M. Energy and exergy analysis of an unglazed transpired collector connected to a dryer with a porous plate and phase change material. *Journal of Energy Storage*. 2023;60:106693. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106693>

[80] Jahromi MS, Kalantar V, Akhijahani HS, Kargarsharifabad H, Shoeibi S. Performance analysis of a new solar air ventilator with phase change material: Numerical simulation, techno-economic and environmental analysis. *Journal of Energy Storage*. 2023; 62: 106961. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.106961>

A review of the application of nanostructures based on metal-organic frameworks in hydrogen absorption and storage

H.Barghi Jahromi, M. Rahmani*, M.S. Barghi Jahromi*

1. Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

2. Mechanical Engineering, Energy Conversion, Yazd University, Yazd, Iran.

Abstract:

Hydrogen has the potential to be a promising clean energy source to replace non-renewable fossil fuels. The inability to store hydrogen effectively and safety concerns are what prevent it from being used as a substitute fuel. Current hydrogen capture systems, such as small and liquid storage, are too expensive for use in practical applications. Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline substances with a huge surface area, a high porosity, and excellent hydrogen absorption. The physiological adsorption of hydrogen in MOFs is brought on by a weak van der Waals attractive attraction, which is easily reversible with the right amount of heat or pressure. It has been looked at how to improve the surface area, as well as the ability of MOFs to absorb hydrogen. The hydrogen overflow mechanism has been shown to offer high-density storage in comparison to other systems. In order to turn hydrogen that has been stored into energy, MOFs can be utilized as proton exchange membranes and electrodes for fuel cells. Because MOFs have a low conductivity, doping allows for their use in fuel cells. Thus, by converting carbon into fuel cells, this eco-friendly technology can aid in reducing carbon in industrial settings. Additionally, the capacity of hydrogen to be absorbed as a fuel for hydrogen cars must fall within the range (100 bar or less). The primary methods that could improve hydrogen storage for using hydrogen as a fuel were covered in this study, along with the possibility for further advancement to satisfy future energy demands.

Keywords:

parameters affecting storage, metal-organic frameworks, hydrogen storage, mechanism, hydrogen.