

Hydrogen Storage in MOFs: From Molecular Engineering to Machine Learning

Samaneh Rahmdel¹, Abdolreza Samimi^{*2}, Kiyanoosh Razaghi³

¹Ph.D. Student, Department of Chemical Engineering, Shahid-Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

²Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid-Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

³ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Shahid-Nikbakht Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

**Email : a.samimi@eng.usb.ac.ir*

Abstract

As a promising green energy carrier, hydrogen requires efficient storage solutions. Metal-Organic Frameworks (MOFs) have gained significant attention due to their ultra-high specific surface area, tunable porosity, and the capability for molecular, scale structural engineering. This review critically examines the evolution of MOF design, transitioning from molecular engineering to intelligent modeling. In this research, the interplay between synthesis parameters and hydrogen adsorption performance is analyzed, and the effectiveness of computational methods, specifically Density Functional Theory (DFT) and Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations, in predicting material performance is evaluated. Furthermore, the transformative role of machine learning in accelerating the discovery of optimized materials is explored. Finally, key challenges in transitioning from laboratory to industrial scales, including stability under real, world conditions, volumetric density, and thermal management, are discussed, and a roadmap for future research aimed at the commercialization of this technology is provided.

Keywords: Hydrogen, Metal-Organic Frameworks (MOFs), Computational Methods, Machine Learning, Commercialization.

ذخیره‌سازی هیدروژن در چارچوب‌های فلزی-آلی: از مهندسی مولکولی تا یادگیری ماشین

سمانه رحمدل^۱، عبدالرضا صمیمی^{۲*}، کیانوش رزاقی^۳

^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیک‌بخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

^۲ استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیک‌بخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

^۳ استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شهید نیک‌بخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

*پایان‌نگار: a.samimi@eng.usb.ac.ir

چکیده

هیدروژن به‌عنوان حامل انرژی سبز و نویدبخش، نیازمند راهکارهای ذخیره‌سازی کارآمد است. چارچوب‌های فلزی-آلی^۱ (MOFs) به دلیل سطح ویژه بسیار بالا، تخلخل قابل تنظیم و قابلیت مهندسی ساختار در مقیاس مولکولی مورد توجه قرار گرفته‌اند. این مقاله مروری، تکامل طراحی MOF ها را از مهندسی مولکولی تا مدل‌سازی هوشمند با نگاهی بررسی می‌کند روندی که از مهندسی مولکولی به سمت مدل‌سازی هوشمند حرکت کرده است. در این پژوهش ارتباط متقابل میان پارامترهای سنتز و عملکرد جذب هیدروژن تحلیل شده و اثربخشی روش‌های محاسباتی (نظریه تابعی چگالی و شبیه‌سازی مونت کارلو گرند کانونیکال) در پیش‌بینی عملکرد، ارزیابی گردیده است. افزون بر این، نقش تحول‌آفرین یادگیری ماشین در تسریع کشف مواد بهینه‌سازی‌شده بررسی شده است. در نهایت، چالش‌های کلیدی گذار از مقیاس آزمایشگاهی به صنعتی، شامل پایداری در شرایط واقعی، چگالی حجمی و مدیریت حرارتی مورد بحث قرار گرفته و نقشه راهی برای پژوهش‌های آتی باهدف تجاری‌سازی این فناوری ارائه شده است.

^۱Metal–Organic Framework

کلمات کلیدی: هیدروژن، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)، روش‌های محاسباتی، یادگیری ماشین، تجاری‌سازی.

۱. مقدمه

افزایش تقاضای جهانی برای انرژی و پیامدهای مخرب زیست‌محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی، هیدروژن را به دلیل چگالی انرژی ویژه بسیار بالا و انتشار آلاینده‌گی صفر و امکان تولید از منابع تجدیدپذیر به پایه اصلی اقتصاد سبز تبدیل کرده است. با این حال، چگالی حجمی بسیار پایین هیدروژن در شرایط استاندارد و روش‌های متداول ذخیره‌سازی هیدروژن شامل فشردن در فشارهای فوق بالا^۲ و مایع‌سازی تحت سرما^۳ به دلیل هزینه‌های عملیاتی بالا، مصرف انرژی زیاد و مخاطرات ایمنی، با محدودیت‌های جدی روبرو است [۱، ۲].

این محدودیت‌ها، تحقیقات را به سمت ذخیره‌سازی در حالت جامد^۴ از طریق مکانیسم جذب سطحی سوق داده است. چارچوب‌های فلزی-آلی که از اتصال خوشه‌های فلزی و پیونددهنده‌های آلی تشکیل می‌شوند، به دلیل انعطاف‌پذیری ساختاری و قابلیت مهندسی دقیق حفرات در مقیاس مولکولی، مرزهای جدیدی را در علم مواد گشوده‌اند. لی و همکاران^۵ در مطالعات خود نشان دادند که این ساختارها نه تنها سطح ویژه فوق‌العاده‌ای گاه فراتر از ۷۰۰۰ مترمربع بر گرم ارائه می‌دهند، بلکه به دلیل تطبیق‌پذیری ساختاری، امکان مهندسی دقیق حفرات را برای جذب هیدروژن فراهم می‌کنند [۳]. رویکرد پژوهش در این حوزه از سنتزهای مبتنی بر آزمون و خطا به سمت طراحی هدفمند مواد تغییر یافته است. بر اساس گزارش‌های اخیر هاووی لیو و همکاران^۶، استفاده از ابزارهای محاسباتی پیشرفته نقش مهمی در این تحول ایفا کرده است [۴] که ناشی از هم‌افزایی میان سنتز تجربی و مدل‌سازی‌های محاسباتی است و به طراحی هدفمند مواد انجامیده است. در این میان، شبیه‌سازی مونت‌کارلو گرنر کانونیکال^۷ (GCMC) برای پیش‌بینی تعادل جذب گاز در مواد متخلخل به کار رفته است [۵]. در کنار آن، محاسبات نظریه تابعی چگالی^۸ (DFT) برای ارزیابی انرژی پیوند H_2 با سایت‌های فلزی باز و روش دینامیک

^۲ High-Pressure Compression

^۳ Cryogenic Liquefaction

^۴ Solid-State Storage

^۵ Li et al., 2023

^۶ Liu et al

^۷ Monte Carlo

^۸ Density Functional Theory

مولکولی^۹ (MD) برای بررسی رفتار دینامیکی مولکول‌ها در بستر متخلخل، درک عمیق‌تری از پدیده‌های جذب ارائه داده است. ترکیب این روش‌های شبیه‌سازی کلاسیک با الگوریتم‌های یادگیری ماشین^{۱۰} (ML) شامل میلیون‌ها ساختار فرضی و هوش مصنوعی^{۱۱} (AI)، امکان غربالگری سریع مواد، پیش‌بینی خواص ساختارهای جدید و در نهایت طراحی هدفمند MOF‌های کارآمدتر برای ذخیره‌سازی هیدروژن را به طور قابل توجهی تسریع کرده است [۶]. با توجه به حجم بالای داده‌های تولیدشده در سال‌های اخیر، مقاله حاضر با رویکردی انتقادی و تحلیلی، پیشرفت‌های علمی در طراحی MOF‌ها را بررسی می‌کند. هدف اصلی این پژوهش، نه تنها مرور دستاوردهای اخیر، بلکه تبیین ارتباط متقابل میان پارامترهای سنتز و مدل‌سازی محاسباتی، واکاوی چالش‌های گذار از مقیاس آزمایشگاهی به صنعتی و ارائه نقشه راه برای رفع موانع عملیاتی (نظیر پایداری و مدیریت حرارتی) در سامانه‌های ذخیره‌سازی هیدروژن است.

لذا در این مقاله باهدف مرور تحلیلی پیشرفت‌های علمی اخیر در طراحی چارچوب‌های فلزی-آلی برای ذخیره‌سازی هیدروژن به دنبال تشریح جنبه‌های توسعه‌ای فرایند و چالش‌های پیشرو هستیم.

۱-۱. روش‌شناسی مرور

برای تدوین این مقاله مروری، منابع علمی از پایگاه‌های Scopus، Web of Science و Google Scholar با استفاده از کلیدواژه‌هایی نظیر چارچوب‌های فلزی-آلی، ذخیره‌سازی هیدروژن، جذب هیدروژن، GCMC، DFT، دینامیک مولکولی و یادگیری ماشین و معادل‌های انگلیسی آن‌ها جست‌وجو شدند. مقالات داوری‌شده مرتبط با سنتز، طراحی، ارزیابی تجربی و مدل‌سازی محاسباتی MOF‌ها برای ذخیره‌سازی هیدروژن در بازه زمانی (۲۰۰۹-۲۰۲۶) انتخاب شدند. پس از حذف موارد تکراری، عنوان و چکیده منابع از نظر ارتباط موضوعی غربال شد و متن کامل مطالعات منتخب بر اساس ارتباط مستقیم با موضوع، کیفیت علمی و کفایت اطلاعات روش‌شناختی ارزیابی گردید. منابع نامرتبط با ذخیره‌سازی هیدروژن در MOF‌ها، مطالعات تکراری و مقالات فاقد داده یا جزئیات علمی کافی از بررسی نهایی کنار گذاشته شدند.

۲. مبانی طراحی و متدولوژی‌های سنتز نانومتری

⁹ Molecular Dynamics

¹⁰ Machine Learning

¹¹ Artificial Intelligence

طراحی هدفمند و عملکرد نهایی MOF ها در جذب و نگهداری هیدروژن به طور مستقیم به سه عامل کلیدی، انتخاب نوع فلزی و آرایش شبکه چارچوب، ماهیت پیونددهنده آلی و روش سنتز و مقیاس پذیری آن وابسته است. در این بخش، هر یک از این محورها به تفصیل بررسی می شود.

۱-۲. انتخاب مراکز فلزی و آرایش شبکه ساختار

عملکرد یک MOF در ذخیره سازی هیدروژن به طور مستقیم از ماهیت برهم کنش های بین مولکول های گاز و سطح داخلی حاصل می شود [۷]. انتخاب خوشه های فلزی سبک با چگالی بار بالا اهمیت دوگانه ای دارد. از یک سو، جرم و حجم مرده^{۱۲} چارچوب را کاهش می دهد و از سوی دیگر، با ایجاد میدان های الکترواستاتیکی قوی تر در اطراف گره های فلزی، انرژی جذب هیدروژن را افزایش می دهد.

انتخاب فلز مرکزی تأثیر مستقیم بر هزینه تولید، پایداری شیمیایی و قدرت جذب دارد. روی (Zn) رایج ترین فلز در MOF های تجاری مانند MOF-5 است که قابلیت سهولت و هزینه سنتز پایین دارد؛ اما به رطوبت حساس بوده و انرژی جذب H₂ آن پایین است. آلومینیوم (Al) پایداری حرارتی و رطوبتی بهتری دارد مانند MIL-53(Al) و برای کاربردهای صنعتی مناسب تر است. منیزیم (Mg) به عنوان سبک ترین فلز فعال، چگالی جرمی بالا و سایت های فلزی باز با تعامل قوی تر ایجاد می کند مانند Mg-MOF-74، اما حساسیت بالا به رطوبت دارد. مس (Cu) نیز با سایت های فلزی باز مانند HKUST-1 انرژی جذب بالاتری دارد، اما هزینه و حساسیت به رطوبت از معایب آن است [۸].

معماری حفرات باید به گونه ای مهندسی شود که هم پوشانی بهینه ای میان پتانسیل های جذبی سطوح مقابل ایجاد کند. بدین منظور ریزحفره های^{۱۳} کمتر از ۲ نانومتر برای چگالی حجمی بالا ضروری هستند. میان حفره ها^{۱۴} ۲-۵ نانومتر انتقال سریع جرم را تسهیل می کنند؛ اما چگالی حجمی را کاهش می دهند. ساختارهای سلسله مراتبی^{۱۵} که ترکیبی از هر دو هستند، تعادل بین چگالی حجمی و سینتیک جذب و ظرفیت ذخیره سازی را فراهم می کنند و مبنای طراحی ساختارهای پیشرفته با تخلخل بالا، وزن کم و قدرت برهم کنش مناسب هستند [۹].

۲-۲. طراحی پیونددهنده و تعامل H₂

پیونددهنده های آلی نقش کلیدی در تعیین سطح ویژه، اندازه حفره و انعطاف پذیری چارچوب دارند. پیونددهنده های طولانی تر مانند BPDC^{۱۶}، NDC^{۱۷} حفرات بزرگ تر و سطح ویژه بالاتر ایجاد می کنند، اما پایداری

¹² dead weigh or dead volume

¹³ micropores

¹⁴ mesopores

¹⁵ hierarchical structures

¹⁶ Biphenyl-4,4'-dicarboxylate

¹⁷ Naphthalene-2,6-dicarboxylate

مکانیکی را کاهش می‌دهند. درحالی‌که پیونددهنده‌های کوتاه‌تر مانند^{۱۸} BDC ساختارهای متراکم‌تر با پایداری بهتر تولید می‌کنند. هزینه پیونددهنده یکی از موانع اصلی تجاری‌سازی است. پیونددهنده‌های ساده مانند تترافتالیک اسید ارزان‌تر هستند، اما پیونددهنده‌های عامل‌دار شده هزینه سنتز بالایی دارند [۱۰]. انرژی جذب H₂ در MOF‌های معمولی ۴-۸ کیلوژول بر مول برای ذخیره‌سازی در دمای اتاق ناکافی است. راهکارهای تقویت تعامل شامل ایجاد سایت‌های فلزی باز^{۱۹} (OMS) که انرژی جذب را تا ۱۰ کیلوژول بر مول افزایش می‌دهند (مانند Mg-MOF-74). دوپینگ فلزات قلیایی (Li، Na، K) که انرژی جذب را تا ۱۵-۲۰ کیلوژول بر مول می‌رساند، اما پایداری کم و هزینه بالا دارد.

اصلاح سطحی با گروه‌های عاملی قطبی مانند -NH₂، -OH، -COOH تعامل دوقطبی با H₂ را تقویت می‌کند. به‌عنوان مثال IRMOF-3 و کامپوزیت آنها با نانومواد (نانوذرات فلزی Pd، Pt یا مواد کربنی) چگالی حجمی، هدایت حرارتی و پایداری مکانیکی را بهبود می‌بخشد [۱۱].

جدول ۱. دسته‌بندی تحلیلی MOF ها بر اساس ویژگی‌های ساختاری و پیامدهای عملکردی در ذخیره‌سازی هیدروژن [۷]

Table 1. Analytical Classification of MOFs Based on Structural Characteristics and Functional Implications for Hydrogen Storage [7]

MOF Type	Representative Example	Dominant Structural Feature	Main Advantage for Hydrogen Storage	Key Limitation	Design/Application Implication
Zinc-based MOFs	MOF-5	High specific surface area and large pores	High gravimetric H ₂ uptake, particularly under cryogenic conditions	Poor moisture stability and relatively low adsorption energy	Suitable for fundamental studies and structural comparisons, but of limited practical applicability under ambient conditions
Copper-based MOFs	HKUST-1	Presence of open metal sites (OMSs)	Stronger H ₂ framework interactions and	Moisture sensitivity and reduced chemical stability over	Suitable for enhancing adsorption energy, although stabilization

¹⁸ Benzene-1,4-dicarboxylate, Terephthalate

¹⁹ Open Metal Sites

			increased adsorption enthalpy	long-term cycling	strategies are required
Zirconium-based MOFs	UiO-66	Highly stable Zr ₄ clusters	High thermal, chemical, and cycling stability	Generally lower adsorption capacity than ultraporous structures	A suitable candidate for industrial applications and realistic operating conditions
Chromium-based MOFs	MIL-101	Very high pore volume and specific surface area	High gravimetric storage capacity and favorable mass transport	Low volumetric density and, in some cases, complex synthesis	Suitable for maximizing gravimetric uptake, but requires optimization to improve volumetric performance
Isorecticular MOFs	IRMOF-8	Tunable linker length and pore size	Enables targeted tuning of adsorption properties according to application requirements	Increasing the linker length may reduce mechanical stability	A suitable platform for rational design and structure–performance engineering
MOFs with open metal sites	MOF-74	High density of active metal sites	Significant increase in H ₂ adsorption enthalpy and improved uptake at low pressures	Greater sensitivity to water and certain impurities	Suitable for enhancing gas–surface interactions, particularly when designing materials for near-ambient-temperature operation
Functionalized MOFs	NH ₂ -UiO-66	Presence of polar functional groups	Enhanced dipole-induced interactions with H ₂	Increased synthetic complexity and, in some cases, reduced	An appropriate strategy for locally tuning adsorption energy without substantially altering the

				effective pore volume	parent framework
Composite/Hybrid MOFs	MOF/Carbon composites	Integration with carbonaceous materials or nanoparticles	Improved mechanical stability, thermal conductivity, and volumetric performance	Complex fabrication, phase heterogeneity, and reproducibility challenges	A promising approach for transitioning from laboratory-scale materials to practical storage systems

همان‌گونه که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، هیچ خانواده‌ای از MOF ها به‌تنهایی تمام الزامات ذخیره‌سازی هیدروژن را برآورده نمی‌کند. ساختارهای فوق‌متخلخل معمولاً ظرفیت جرمی بالاتری ارائه می‌دهند، در حالی که چارچوب‌های پایدارتر یا دارای سایت فلزی باز، از نظر پایداری عملیاتی و آنتالپی جذب مزیت دارند. بنابراین، طراحی بهینه MOF ها باید بر ایجاد تعادل میان ظرفیت جرمی، ظرفیت حجمی، پایداری و امکان‌پذیری صنعتی متمرکز باشد.

۲-۳. روش‌های سنتز MOF و مقیاس‌پذیری آنها

انتخاب روش سنتز MOF باید متناسب با هدف نهایی تولید صنعتی، کنترل نقص جاذب یا بهینه‌سازی جذب باشد [۱۲]. در ذخیره‌سازی هیدروژن عملکرد به بلورینگی، پیوستگی حفرات و تراکم سایت‌های فعال بستگی دارد. در این راستا، در ادامه مطابق شکل (۱)، روش‌های مختلف سنتز MOF ها شامل روش‌های سنتی و نوین معرفی و بررسی می‌شوند.

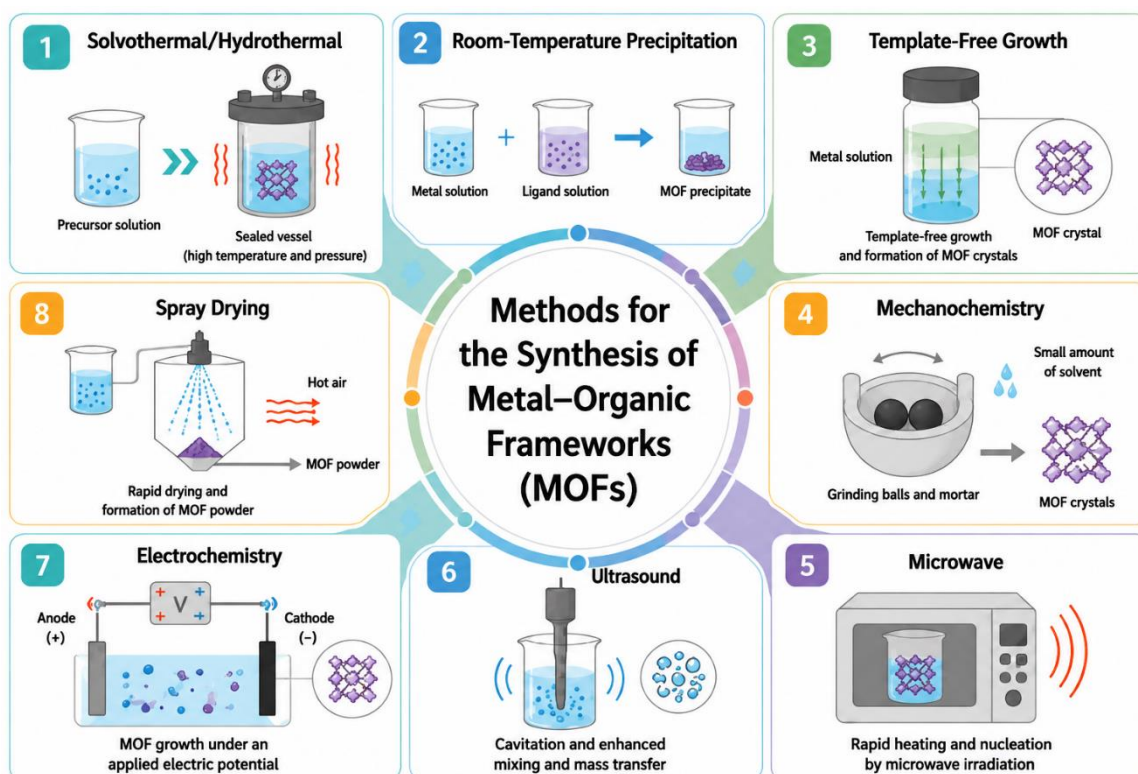


Figure 1. The common approaches for the synthesis of MOFs

شکل ۱. روش‌های رایج برای سنتز MOF ها

۱-۳-۲. روش‌های سنتی سنتز MOF

روش‌های سنتی سنتز MOF عمدتاً بر اساس فرآیندهای محلول محور و کنترل ترمودینامیکی استوارند. در روش تبخیر محلول، پیش‌ماده‌های فلزی و پیونددهنده‌های آلی در حلال مناسب حل شده و تبخیر کنترل‌شده حلال، منجر به فوق‌اشباع تدریجی و رشد بلورهای باکیفیت می‌شود. این روش برای مطالعات ساختاری و تعیین ساختار با XRD تک‌بلوری ایده‌آل است، اما زمان‌بر بوده و بازده صنعتی پایینی دارد [۱۳]. روش نفوذ با جداسازی محلول‌های حاوی فلز و پیونددهنده توسط محیط واسط ژل یا لایه‌های حلال، نرخ واکنش را از طریق نفوذ مولکولی کنترل نموده و بلورهای منظم تولید می‌کند، اما مقیاس‌پذیری محدود دارد [۱۴]. روش‌های هیدروترمال و حلال گرمایی متداول‌ترین مسیرهای سنتز صنعتی هستند. در این روش‌ها واکنش در راکتور بسته (اتوکلاو) تحت دما و فشار بالا انجام می‌شود که سرعت واکنش، بلورینگی و قابلیت کنترل آرایش شبکه را افزایش می‌دهد. پارامترهای دما، زمان، نوع حلال، pH و نسبت فلز به پیونددهنده امکان مهندسی دقیق اندازه حفرات و مورفولوژی را فراهم می‌کنند [۱۵]. روش فاز جامد، بدون حلال و از طریق حرارت یا فشار انجام می‌شود و مزیت سادگی و حذف حلال را دارد، اما کنترل آرایش شبکه دشوارتر است [۱۶]. روش یون گرمایی با استفاده از مایعات یونی

به عنوان محیط واکنش، امکان سنتز در دمای بالا بدون فشار شدید و کنترل آرایش شبکه خاص را می دهد، اما هزینه بالای مایعات یونی محدودیت اقتصادی ایجاد می کند.

۲-۳-۲. روش های نوین سنتز MOF

روش های نوین سنتز MOF باهدف کاهش مصرف انرژی، کوتاه سازی زمان واکنش و توسعه فرآیندهای سبز، مطرح شده اند. تمرکز این روش ها بر کنترل سینتیک هسته زایی، کاهش مصرف حلال و افزایش قابلیت تولید در مقیاس بالا تمرکز دارند. روش مکانوشیمیایی از طریق آسیاب مکانیکی و بدون یا با حداقل حلال، انرژی مکانیکی را برای فعال سازی سطحی و تشکیل پیوند فلز-پیونددهنده به کار می گیرد. این روش سبز، سریع و کم انرژی است؛ اما کنترل بلورینگی چالش برانگیز است [۱۷]. روش میکروویو با جذب مستقیم انرژی توسط گونه های قطبی، گرمایش حجمی یکنواخت هسته زایی سریع ایجاد می کند و برای تولید نانوبلورهای MOF با توزیع اندازه باریک مناسب است [۱۸]. روش فراصوت از طریق پدیده کاویتاسیون و فروپاشی حباب های میکروسکوپی، دما و فشار موضعی بالا ایجاد کرده و هسته زایی را تسریع می کند. این روش نانوذرات با سطح خارجی بالا تولید می کند که برای جذب - و جذب سریع هیدروژن مفید است [۱۹]. روش الکتروشیمیایی با آزادسازی کنترل شده یون فلزی از آند، امکان حذف نمک های اضافی و تولید فیلم های نازک MOF روی بسترهای رسانا را فراهم می کند [۲۰]. روش خشک کردن پاششی یک فرآیند پیوسته است که در آن محلول حاوی پیش ماده ها به صورت قطرات ریز در جریان هوای گرم پاشیده شده و تبخیر سریع حلال منجر به تشکیل ذرات کروی یکنواخت می شود. این روش برای تولید صنعتی پودرهای قابل فشرده سازی در مخازن ذخیره سازی گاز اهمیت ویژه دارد [۲۱]. در جدول (۲) خلاصه روش های سنتز مزایا و محدودیت های روش های ذکر شده ارائه گردیده است.

جدول ۲. مقایسه تحلیلی روش های سنتز MOF ها از منظر کنترل ساختار، بهره وری فرایند و قابلیت مقیاس

پذیری [۵]

Table 2. An Analytical Comparison of MOF Synthesis Methods in Terms of Structural Control, Process Efficiency, and Scalability [5]

Synthesis Method	Process Basis	Main Advantage	Key Limitation	Potential Effect on Final Material Properties	Scalability/Industrial Applicability Assessment
Diffusion method	Gradual diffusion of reactants and slow	Produces highly ordered crystals suitable for structural	Time-consuming and associated with low yields	High crystallinity and low structural defect density	Suitable for fundamental studies but unsuitable for large-scale production

	crystal growth	determination			
Hydrothermal/ Solvothermal synthesis	Reaction at elevated temperature and pressure in a solvent medium	Good control over crystallinity, particle size, and framework architecture	High time and energy consumption	Produces stable crystalline structures with good reproducibility	One of the most common methods for pilot- and semi-industrial-scale production, although economic optimization is required
Mechanochemical synthesis	Reaction activation using mechanical energy with little or no solvent	Green, rapid, and cost-effective process	Limited control over crystallinity and product uniformity	May produce smaller particles with higher defect densities and, in some cases, greater accessible surface area	Highly promising for green and scalable synthesis, provided that adequate quality control is achieved
Ionothermal synthesis	Use of ionic liquids as the reaction medium	High thermal stability and the ability to control specific framework architectures	High cost and difficulty in recovering and recycling the reaction medium	Enables the formation of distinctive phases and controlled crystal growth	Technically valuable but economically limited
Microwave-assisted synthesis	Rapid and uniform volumetric heating	Substantially reduces synthesis time and facilitates nanocrystal production	Requires specialized equipment and precise control of operating conditions	Decreases particle size and promotes more uniform nucleation	Suitable for rapid production, although industrial scale-up depends on appropriate reactor design
Solid-state synthesis	Direct solid–solid reaction without a solvent	Simple, solvent-free or low-solvent process consistent with green	Difficult control over framework architecture and product uniformity	May increase structural defects and heterogeneity	Potentially suitable for low-cost production, but improved structural control is required

		chemistry principles			
Sonochemical synthesis	Rapid nucleation induced by acoustic cavitation	Short reaction time and production of nanoparticles with high external surface area	Limited control over structural uniformity and morphology	Reduces particle size and increases surface accessibility	Suitable for producing nanostructured materials, but requires further assessment for industrial-scale implementation
Electrochemical synthesis	Controlled release of metal ions from the anode	Suitable for thin-film fabrication and direct growth on substrates	Limited in terms of substrate selection and production scale	Produces uniform and functional coatings on conductive surfaces	Suitable for sensors and electrodes, but not necessarily for the large-scale production of powdered adsorbents
Spray drying	Rapid solvent evaporation from fine solution or suspension droplets	Continuous, rapid process compatible with industrial production	Potential reduction in crystallinity or formation of heterogeneous structures	Produces uniform spherical particles suitable for shaping and processing	One of the most promising approaches for commercialization and the mass production of adsorbent powders

جدول ۲ نشان می‌دهد که انتخاب روش سنتز صرفاً یک تصمیم عملیاتی نیست، بلکه مستقیماً بر ویژگی‌های ساختاری و در نتیجه بر عملکرد جذب هیدروژن اثر می‌گذارد. روش‌های سنتی نظیر هیدروترمال و حلال‌گرایی، کنترل ساختاری بهتری فراهم می‌کنند، اما از نظر مصرف انرژی و زمان محدودیت دارند. در مقابل، روش‌های نوین مانند مکانوشیمیایی، میکروویو و خشک‌کردن پاششی، چشم‌انداز مناسبی برای سنتز سریع‌تر، سبزتر و مقیاس‌پذیرتر ارائه می‌دهند، هرچند در بسیاری موارد هنوز بهینه‌سازی بیشتری برای حفظ بلورینگی، یکنواختی و عملکرد نهایی ماده نیاز است. بنابراین، انتخاب مسیر سنتز باید بر اساس موازنه میان کیفیت ساختاری، هزینه تولید و الزامات کاربرد نهایی انجام گیرد.

۳. تأثیر روش‌های سنتز بر ذخیره‌سازی هیدروژن

روش سنتز یکی از عوامل تعیین‌کننده در شکل‌گیری ریزساختار نهایی MOF ها و در نتیجه، عملکرد آن‌ها در ذخیره‌سازی هیدروژن است. این اثر از طریق کنترل مستقیم بر بلورینگی، اندازه و توزیع حفرات، تراکم نقص‌ها،

مورفولوژی ذرات، و پایداری شیمیایی و مکانیکی اعمال می‌شود. از این منظر، انتخاب مسیر سنتز صرفاً یک تصمیم فرآیندی نیست، بلکه یک راهبرد طراحی برای تنظیم هم‌زمان ظرفیت جذب، پایداری چرخه‌ای، و امکان‌پذیری صنعتی به شمار می‌آید.

به‌طور کلی، روش‌های سنتز آهسته مانند تبخیر کنترل‌شده و نفوذی معمولاً به تشکیل بلورهای منظم‌تر با اتصالات داخلی بهتر منجر می‌شوند. این ساختارها برای دستیابی به شبکه‌های پیوسته و حفرات منظم مناسب‌اند، اما زمان‌بر بوده و از نظر مقیاس‌پذیری محدودیت دارند. در مقابل، روش‌های سریع مانند میکروویو و مکانوشیمیایی اغلب موجب هسته‌زایی سریع و تشکیل ذرات ریزتر می‌شوند و می‌توانند نقص‌های ساختاری کنترل‌شده‌ای ایجاد کنند. این نقص‌ها در برخی موارد سایت‌های فعال اضافی فراهم می‌کنند، اما اگر از حد بهینه فراتر روند، ممکن است پایداری مکانیکی و یکنواختی ساختار را کاهش دهند [۲۲]. به‌طور کلی، حفرات میکرو تا مزوحفره‌های کوچک، در حدود ۱ تا ۳ نانومتر، می‌توانند تعادل مناسبی میان دسترس‌پذیری مولکول‌های H_2 ، هم‌پوشانی پتانسیل‌های جذب در دیواره‌ها و ظرفیت حجمی فراهم کنند؛ با این حال، اندازه بهینه حفره به دما، فشار، شیمی سطح و معماری چارچوب وابسته است [۷].

از دیدگاه عملکرد ذخیره‌سازی هیدروژن، اندازه حفره نقش کلیدی دارد. در این بازه، مولکول‌های هیدروژن می‌توانند به‌خوبی درون شبکه نفوذ کنند، درحالی‌که فاصله بیش از حد زیاد بین دیواره‌ها از افت انرژی جذب جلوگیری نمی‌کند. روش‌های حلال‌گرمایی این امکان را فراهم می‌کنند که با تنظیم دما، زمان، pH و نسبت فلز به پیونددهنده، اندازه حفره و بلورینگی به‌طور دقیق کنترل شود [۲۳]. در مقابل، روش میکروویو معمولاً به توزیع اندازه باریک‌تر و هسته‌زایی یکنواخت‌تر منجر می‌شود، در حالی که روش مکانوشیمیایی می‌تواند تخلخل ثانویه بین‌ذره‌ای ایجاد کند که در برخی سامانه‌ها به بهبود دسترسی به سایت‌های جذب کمک می‌کند [۲۴].

علاوه بر ریزساختار داخلی، مورفولوژی ذرات نیز بر عملکرد نهایی تأثیر مهمی دارد. برای مثال، نانوکریستال‌های حاصل از روش‌های میکروویو یا فراصوت معمولاً سطح خارجی بالاتری دارند و از نظر سینتیک جذب و واجذب مطلوب‌اند، اما در حالت فشرده ممکن است چگالی حجمی پایین‌تری داشته باشند [۲۵]. در مقابل، ذرات کروی تولیدشده با خشک‌کردن پاششی برای فشرده‌سازی مکانیکی و دستیابی به ظرفیت حجمی بالاتر مناسب‌تر هستند [۲۶]. بنابراین، بین ظرفیت جرمی و ظرفیت حجمی یک موازنه ذاتی وجود دارد که باید در طراحی ماده مدنظر قرار گیرد.

پایداری ساختاری نیز از عوامل مهم در ارزیابی روش سنتز است. روش‌های حلال‌گرمایی و یون‌گرمایی، با فراهم کردن شرایط مناسب برای تبلور و تشکیل شبکه‌های منظم، می‌توانند تولید MOF‌هایی با بلورینگی و پایداری مطلوب را تسهیل کنند. با این حال، پایداری حرارتی و شیمیایی نهایی چارچوب عمدتاً به ماهیت گره فلزی،

پیونددهنده آلی و آرایش شبکه ساختار وابسته است [۲۷]. این ویژگی به‌ویژه برای کاربردهای چرخه‌ای و طولانی‌مدت اهمیت دارد. روش الکتروشیمیایی امکان رشد مستقیم فیلم‌های MOF با چسبندگی بالا روی بسترهای رسانا را فراهم می‌کند [۲۸] که برای الکترودها، غشاها، و سامانه‌های یکپارچه ذخیره‌سازی-سنگجش اهمیت دارد.

از منظر کاربردی، انتخاب روش سنتز باید بر اساس هدف عملکردی مشخص انجام شود. اگر اولویت، ظرفیت جرمی بالا باشد، روش‌های حلال‌گرمایی و برخی مسیرهای بلورین‌سازی آهسته مناسب‌ترند. اگر هدف، ظرفیت حجمی و قابلیت فشرده‌سازی باشد، روش‌هایی مانند خشک‌کردن پاششی مزیت دارند. برای دستیابی به سنتز سریع و تولید نانوذرات با توزیع اندازه باریک، میکروویو و فراصوت گزینه‌های مناسبی هستند. در مقابل، برای حرکت به سمت تولید صنعتی و فرایندهای کم‌هزینه و سبز، مکانوشیمیایی و خشک‌کردن پاششی چشم‌انداز امیدوارکننده‌تری دارند. این ملاحظات نشان می‌دهد که هیچ روش سنتزی به‌تنهایی بهترین گزینه نیست، بلکه انتخاب نهایی باید بر پایه توازن میان کیفیت ساختاری، هزینه تولید، پایداری و مقیاس‌پذیری صورت گیرد.

مطابق آنچه در جدول ۳ آمده است، ویژگی‌هایی مانند سطح ویژه، حجم و اندازه حفره، نوع فلز و لیگاند، شیمی سطح، پایداری ساختاری، و نیز شرایط سنتز، همگی به‌طور مستقیم بر جذب هیدروژن اثر می‌گذارند. از سوی دیگر، جدول ۴ نشان می‌دهد که عملکرد واقعی مواد مختلف MOF به ترکیب پیچیده‌ای از این عوامل وابسته است و صرفاً سطح ویژه بالا برای دستیابی به بهترین عملکرد کافی نیست. برای مثال، برخی MOFها با سطح ویژه بسیار بالا، جذب جرمی چشمگیری در دماهای برودتی نشان می‌دهند، اما برای کاربرد صنعتی هنوز از نظر پایداری یا ظرفیت حجمی نیازمند بهبود هستند. بنابراین، تحلیل هم‌زمان داده‌های ساختاری، سنتزی و عملکردی برای شناسایی MOFهای مناسب‌تر، ضروری است.

در نهایت، توسعه آینده این حوزه به سمت طراحی مبتنی بر داده و غربال‌گری محاسباتی حرکت می‌کند. ترکیب شبیه‌سازی‌های DFT، GCMC و MD با داده‌های تجربی می‌تواند اثر روش سنتز بر انرژی جذب، ساختار حفرات، و رفتار جذب-واجذب را به‌صورت کمی روشن کند. همچنین، استفاده از یادگیری ماشین می‌تواند مسیر انتخاب و بهینه‌سازی MOFها را برای ذخیره‌سازی هیدروژن تسریع کند. از این‌رو، روش سنتز نه تنها یک متغیر آزمایشگاهی، بلکه یک پارامتر کلیدی در چارچوب طراحی محاسباتی و توسعه صنعتی MOFها محسوب می‌شود.

جدول ۳. تحلیل پارامترهای کلیدی ساختاری و سنتزی مؤثر بر جذب هیدروژن

Table 3. Factors influencing hydrogen storage in MOFs

Key Parameter	Role in the H ₂ Adsorption Mechanism	Effect of Synthesis Method on This Parameter	Functional and Operational Implications
---------------	---	--	---

Pore size and pore-size distribution [2,4]	Determines the surface potential energy field and molecular diffusion behavior	Solvothermal methods enable precise tuning of pore diameter at the angstrom scale	Pore sizes of approximately (1.2–2.6 nm) provide an optimal balance between specific surface area and adsorption energy
Structural defects [8,15]	Generate coordinatively unsaturated metal sites and alter the framework arrangement	Rapid synthesis methods, such as microwave-assisted and mechanochemical routes, generally generate higher defect densities than diffusion-based methods	Controlled defects can increase adsorption energy; however, they may reduce mechanical stability under high-pressure conditions
Particle morphology and size [22,23]	Controls mass-transfer kinetics and bulk density	Sonochemical and microwave-assisted processes can reduce crystal size to the nanoscale	Nanoparticles can accelerate hydrogen charging/discharging kinetics, but may decrease the volumetric capacity of the storage vessel because of increased interparticle voids
Framework stability [12]	Preserves porosity during repeated adsorption–desorption cycles	High-temperature methods, particularly solvothermal synthesis, generally promote stronger coordination bonds and more stable frameworks	Insufficient stability may cause framework collapse in the presence of hydrogen-gas impurities or under high operating pressures

جدول ۴. مقایسه تحلیلی عملکرد MOF های شاخص در ذخیره سازی هیدروژن [۴]

Table 4. Selected examples of MOFs for H₂ storage [4]

MOF-5 [4]	2800–3500	7.1 (at 77 K)	32	Solvothermal synthesis	Exhibits excellent gravimetric hydrogen-storage capacity under cryogenic conditions.

					However, its pronounced moisture sensitivity leads to poor operational stability.
UiO-66 [18]	1100–1500	3.4 (at 77 K)	45	Microwave-assisted / vapor-assisted synthesis	Shows moderate hydrogen capacity but outstanding chemical and mechanical stability. It is a suitable platform for integration with catalytic species.
HKUST-1 [3]	1800–2200	4.5 (at 77 K)	50	Mechanochemical / electrochemical synthesis	Contains open Cu metal sites that enhance the H ₂ adsorption energy. Its favorable volumetric capacity makes it attractive for vehicular-storage applications; nevertheless, moisture stability remains a concern.
NU-1500 [7]	>7000	14.0 (at 77 K)	35	Advanced solvothermal synthesis	Demonstrates one of the highest reported gravimetric hydrogen-storage capacities. However, its synthesis is complex and expensive, and industrial-scale production remains challenging.
MIL-101(Cr) [4,15]	3200–4100	6.1 (at 77 K)	40	Ionothermal / hydrothermal synthesis	Provides a favorable balance between hydrogen capacity and framework stability, combining high surface area with accessible chromium-based metal sites.

در شکل (۲) نمودار چشم‌انداز پژوهش و توسعه آینده انواع MOF برای ذخیره‌سازی هیدروژن آورده شده است. به‌طور کلی، توسعه اقتصادی فناوری فوق برای کاربردهای مختلف وابسته به موفقیت پژوهش‌ها در افزایش ظرفیت

جذب هیدروژن و مقیاس‌پذیری MOF ها طی مطالعات آزمایشگاهی و تسریع غربال‌گری با کمک توسط هوش مصنوعی است.

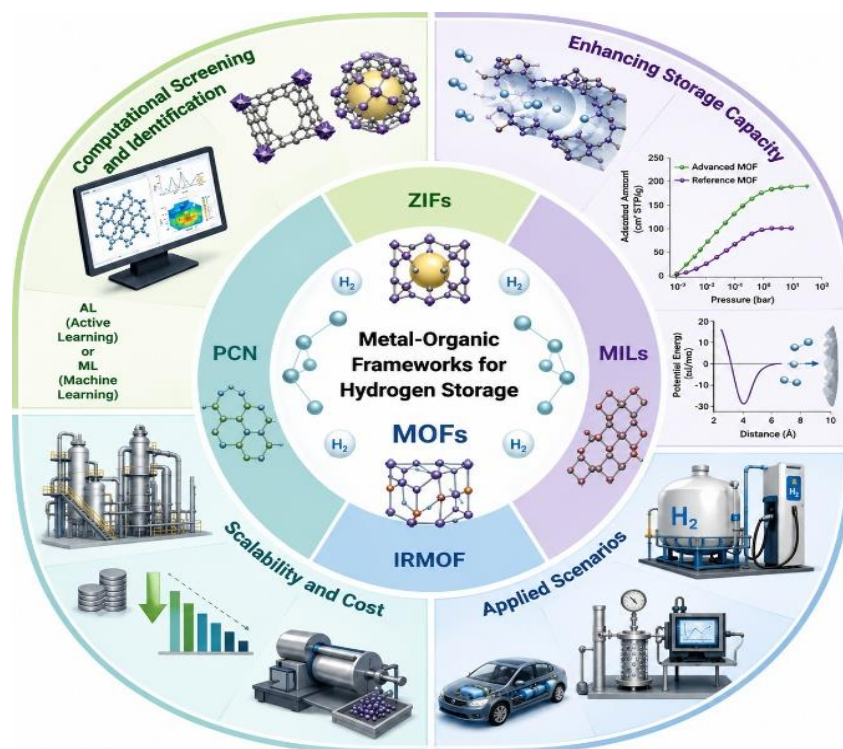


Figure 2. Diagram of future research and development landscape of MOFs material for hydrogen storage

شکل ۲. نمودار چشم‌انداز پژوهش و توسعه آینده مواد MOF برای ذخیره‌سازی هیدروژن

۴. شبیه‌سازی و مدل‌سازی محاسباتی

مدل‌سازی محاسباتی ابزاری قدرتمند برای درک مکانیسم‌های جذب در مقیاس اتمی و پیش‌بینی عملکرد MOF ها پیش از سنتز آزمایشگاهی است. برای پاسخ به نیازهای عملیاتی، سه سطح از شبیه‌سازی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد. نظریه تابعی چگالی (DFT) برای بررسی برهم‌کنش‌های الکترونیکی، مونت‌کارلو در مجموع کانونیک بزرگ (GCMC) برای پیش‌بینی ایزوترم‌های جذب، و دینامیک مولکولی (MD) برای مطالعه سینتیک نفوذ.

۴-۱. نظریه تابعی چگالی (DFT): بررسی انرژی پیوند

در سطح کوانتومی، DFT برای محاسبه انرژی جذب E_{ads}^{20} هیدروژن بر روی سایت‌های فعال مانند سایت‌های فلزی باز یا گروه‌های عاملی استفاده می‌شود. انرژی جذب از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_{ads} = E_{MOF+nH_2} - (E_{MOF} + nE_{H_2})$$

²⁰ Adsorption energy

که در آن E_{MOF+nH_2} انرژی کل سیستم شامل چارچوب و مولکول‌های هیدروژن، E_{MOF} انرژی چارچوب خالی و E_{H_2} انرژی یک مولکول هیدروژن ایزوله است. برای ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای محیط، مقدار ایده‌آل E_{ads} باید در بازه ۱۵ تا ۲۵ کیلوژول بر مول باشد تا تعادلی میان جذب پایدار و واجذب آسان برقرار گردد [۲۹]. نکته فنی، انتخاب تابع پتانسیل مناسب مانند PBE^{21} یا $B3LYP^{22}$ همراه با اصلاحات واندروالس (مانند DFT-D3) برای توصیف دقیق برهم‌کنش‌های ضعیف ناشی از پراکندگی^{۲۳} در MOF‌ها حیاتی است.

۲-۴. شبیه‌سازی مونت کارلو (GCMC): پیش‌بینی ایزوترم‌ها

روش GCMC متداول‌ترین متد برای شبیه‌سازی تعادل فازی جذب گاز در مواد متخلخل است. در این روش، پتانسیل شیمیایی (μ)، حجم (V) و دما (T) ثابت فرض می‌شوند. برهم‌کنش‌های بین اتمی معمولاً با پتانسیل لnard-جونز^{۲۴} مدل‌سازی می‌شوند:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

که در آن ϵ عمق چاه پتانسیل و σ قطر برخورد است. پارامترهای برهم‌کنش نامتجانس (بین اتم‌های MOF و هیدروژن) با استفاده از قوانین ترکیب Lorentz-Berthelot محاسبه می‌شوند:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$$

نتایج GCMC به ما اجازه می‌دهد ظرفیت جذب گراویمتری (%wt) و ولومتریک (g/L) را در فشارها و دماهای مختلف پیش‌بینی کنیم که مستقیماً با داده‌های تجربی قابل‌مقایسه است [۳۰].

۳-۴. دینامیک مولکولی (MD): سینتیک و نفوذپذیری

درحالی‌که GCMC ظرفیت تعادلی را نشان می‌دهد، MD برای درک سرعت فرایند (سینتیک) به کار می‌رود. پارامتر کلیدی در اینجا ضریب نفوذ خودی^{۲۵} (D_s) است که از رابطه Einstein استخراج می‌شود:

$$D_s = \frac{1}{6t} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle$$

²¹ PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) is a widely used generalized gradient approximation (GGA) exchange–correlation functional in density functional theory (DFT).

²² B3LYP is a hybrid exchange–correlation functional in density functional theory (DFT) that combines Hartree–Fock exchange with the Becke three-parameter exchange and the Lee–Yang–Parr correlation functionals.

²³ Dispersion forces

²⁴ Lennard-Jones 12-6

²⁵ Self-diffusion coefficient

که در آن عبارت داخل براکت، میانگین مجذور جابه‌جایی^{۲۶} (MSD) مولکول‌های هیدروژن در طول زمان t است. این محاسبات برای طراحی مخازنی که نیاز به سوخت‌گیری سریع دارند، بسیار تعیین‌کننده است [۳۱].

۴-۴. اعتبارسنجی مدل‌ها با داده‌های تجربی

مدل‌های محاسباتی تنها زمانی معتبر هستند که با نتایج آزمایشگاهی همخوانی داشته باشند. انحراف نتایج GCMC از داده‌های واقعی معمولاً به دلایل زیر رخ می‌دهد. الف) ساختار ناهمگون باشد: مدل‌های رایانه‌ای ساختار را بی‌نقص فرض می‌کنند، درحالی‌که در عمل نقص‌های سنتز وجود دارد. ب) انسداد حفرات: باقی‌ماندن حلال ظرفیت واقعی را کاهش می‌دهد. پ) انعطاف‌پذیری چارچوب: برخی MOFها تحت فشار دچار پدیده تنفس^{۲۷} می‌شوند که مدل‌های صلب قادر به توصیف آن نیستند [۳۲]. برای بهبود دقت، استفاده از مدل‌های انعطاف‌پذیر^{۲۸} و واردکردن پارامترهای نقص ساختاری در سلول واحد شبیه‌سازی توصیه می‌شود.

جدول ۵. مقایسه ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در برخی MOFهای شاخص: داده‌های محاسباتی در مقابل تجربی

Table 5. Comparison of hydrogen storage capacity in selected prominent MOFs: computational versus experimental data

MOF	Predominant Synthesis Method	Theoretical Capacity (wt%)	Experimental Capacity (wt%)	Operating Condition	Primary Cause of the Discrepancy
MOF-5 [31,39]	Solvothermal	7.1	5.2	High pressure (77 K, 100 bar)	Incomplete framework activation, resulting in partially blocked pores and reduced accessible surface area
HKUST-1 [3,31]	Microwave-assisted synthesis	4.5	3.8	High pressure (77 K, 100 bar)	Partial occupation or blockage of open metal sites, which reduces the number of accessible strong adsorption sites
Mg-MOF-74 [2,31]	Solvothermal	3.4	2.8	Near-ambient conditions	Adsorption/desorption kinetic limitations at the metal sites and incomplete accessibility of Mg open metal sites

²⁶ Mean Squared Displacement (MSD)

²⁷ Breathing phenomenon (in MOFs: reversible framework expansion/contraction upon adsorption or pressure changes)

²⁸ Flexible Force Fields

NU-1500 [3,7]	Solvothermal	14.0	12.5	Cryogenic conditions (77 K, 100 bar)	Its ultrahigh pore volume may reduce packing density and lead to deviations between idealized theoretical predictions and experimentally accessible adsorption sites
---------------	--------------	------	------	--------------------------------------	--

بررسی داده‌های جدول ۵ نشان می‌دهد که اگرچه MOF‌های با سطح ویژه بسیار بالا مانند سری NU یا MOF-۲۱۰ ظرفیت گراویمتری خیره‌کننده‌ای در دمای ۷۷ کلوین دارند، اما چالش اصلی برای صنعتی‌شدن، حفظ این ظرفیت در دمای محیط و افزایش چگالی حجمی است. مدل‌سازی محاسباتی ثابت کرده است که با ترکیب سایت‌های فلزی باز و تنگ‌کردن هوشمندانه حفرات، می‌توان به اهداف تعیین شده توسط وزارت انرژی آمریکا نزدیک‌تر شد.

۵. یادگیری ماشین در طراحی MOF‌ها

باتوجه به فضای گسترده و بی‌شمار ترکیبات ممکن برای سنتز MOF‌ها (برآورد بیش از 10^5 ساختار محتمل)، استفاده از روش‌های سنتی مانند GCMC برای غربالگری تک‌تک آن‌ها از نظر محاسباتی بسیار هزینه‌بر است. یادگیری ماشین (ML) به عنوان یک پارادایم جدید، امکان پیش‌بینی سریع خواص کلیدی مانند ظرفیت جذب هیدروژن را بر اساس توصیف‌گرهای ساختاری فراهم می‌کند [۳۳].

۵-۱. معماری خط لوله یادگیری ماشین در پژوهش‌های MOF

یک سیستم یادگیری ماشین موفق برای ذخیره‌سازی هیدروژن شامل چهار مرحله اساسی است. الف) گردآوری داده^{۲۹}: استفاده از پایگاه‌داده‌های بزرگ مانند CoRE MOF یا hMOF که شامل نتایج شبیه‌سازی‌های GCMC یا داده‌های تجربی هستند. ب) مهندسی ویژگی^{۳۰}: تبدیل ساختار کریستالی به بردارهای عددی قابل‌فهم برای کامپیوتر. این ویژگی‌ها شامل پارامترهای هندسی (سطح ویژه، حجم حفره، قطر بزرگ‌ترین حفره) و ویژگی‌های شیمیایی (نوع فلز، الکترون‌گاتیویته، نوع لیگاند) هستند. پ) آموزش مدل^{۳۱}: استفاده از الگوریتم‌های رگرسیون برای پیش‌بینی مقادیر پیوسته (مانند ظرفیت جذب). الگوریتم‌های^{۳۲} (RF) Random Forest، XGBoost و Deep Learning به‌ویژه (GNNs) در این حوزه پیش‌تاز هستند. د) ارزیابی و تفسیر^{۳۳} استفاده از معیارهایی مانند R^2 و

²⁹Data Acquisition

³⁰Feature Engineering

³¹Model Training

³²Machine learning models utilized: Random Forest (an ensemble of decision trees); XGBoost (an optimized gradient boosting framework for high-performance prediction); and Graph Neural Networks (GNNs, a deep learning architecture specifically designed to process the topological graph structure of MOFs directly)."

³³ Interpretation Evaluation

ریشه میانگین مربعات خطا و میانگین خطای مطلق برای سنجش دقت مدل و استفاده از روش‌هایی مانند^{۳۴} SHAP analysis برای فهمیدن اینکه کدام ویژگی ساختاری بیشترین تأثیر را بر جذب هیدروژن دارد [۳۴].

۲-۵. توصیف‌گرهای کلیدی و اهمیت فیزیکی آن‌ها

دقت مدل‌های ML به شدت به انتخاب توصیف‌گرها^{۳۵} وابسته است. در ذخیره‌سازی هیدروژن، توصیف‌گرهای زیر به عنوان متغیرهای ورودی حیاتی شناخته می‌شوند [۳۵]. الف) Void Fraction (ϕ): نشان‌دهنده فضای خالی در دسترس برای نفوذ مولکول‌ها. ب) Gravimetric Surface Area (GSA): همبستگی بالایی با ظرفیت جذب در فشارهای بالا دارد. پ) Largest Included Sphere (D_i): تعیین‌کننده محدودیت‌های فضایی برای ورود مولکول هیدروژن. ت) Metal Center Chemistry: پارامترهایی مانند شعاع اتمی و پتانسیل یونیزاسیون که قدرت سایت‌های فلزی باز را مدل می‌کنند.

۳-۵. شبکه‌های عصبی گراف (GNNs): فراتر از توصیف‌گرهای دستی

یکی از پیشرفت‌های اخیر در سال ۲۰۲۵، جایگزینی توصیف‌گرهای دستی با شبکه‌های عصبی گراف (GNNs)^{۳۶} است. در این روش، ساختار MOF به عنوان یک گراف (گره‌ها به عنوان اتم‌ها و یال‌ها به عنوان پیوندها) نمایش داده می‌شود. GNN‌ها قادرند به طور خودکار الگوهای پیچیده ساختاری و پیوندهای شیمیایی را استخراج کنند که منجر به دقت بسیار بالاتر در پیش‌بینی انرژی‌های جذب (E_{ads}) نسبت به مدل‌های کلاسیک می‌شود [۳۶].

۴-۵. چالش‌ها و چشم‌انداز آینده ML

علی‌رغم توانمندی‌ها، ML در حوزه MOF‌ها با چالش‌هایی روبروست. الف) شکاف داده‌های تجربی: اکثر مدل‌های فعلی بر پایه داده‌های شبیه‌سازی (GCMC) آموزش‌دیده‌اند که ممکن است به دلیل نادیده گرفتن نقص‌های ساختاری، در دنیای واقعی دچار خطا شوند. ب) قابلیت انتقال: مدل‌هایی که روی یک خانواده از MOF‌ها آموزش‌دیده‌اند، ممکن است روی ساختارهای جدید عملکرد ضعیفی داشته باشند. پ) یادگیری فعال^{۳۷}: ترکیب ML با آزمایش‌های خودکار^{۳۸} برای جست‌وجوی هوشمندانه در فضای سنتز، مسیر آینده برای دستیابی به MOF‌های بهینه با ظرفیت بیش از ۱۰ wt% در شرایط عملیاتی است [۳۷]. در جدول ۶ مقایسه عملکرد الگوریتم‌های مختلف یادگیری ماشین در طراحی و استخراج ویژگی ساختار چارچوب فلزی-آلی جذب هیدروژن آورده شده است.

جدول ۶. مقایسه عملکرد الگوریتم‌های مختلف ML در پیش‌بینی جذب هیدروژن

³⁴ R^2 (coefficient of determination), RMSE (Root Mean Squared Error), and SHAP (SHapley Additive exPlanations) analysis

³⁵ Descriptors

³⁶ Graph Neural Networks (GNNs) — deep learning models designed to learn from graph-structured data by message passing between connected nodes.

³⁷ Active Learning

³⁸ Robotic Labs

Table 6. Comparison of the performance of various ML algorithms in predicting hydrogen absorption

Algorithm	Advantages	Limitations
Random Forest (RF) [6,30]	High interpretability and strong resistance to overfitting	Limited ability to capture highly complex nonlinear relationships
XGBoost / LightGBM [6,30]	Very high computational speed and suitability for large datasets	Sensitive to hyperparameter selection and tuning
Deep Neural Networks (DNNs) [9]	Automatic feature extraction	Require very large datasets and are often difficult to interpret because of their black-box nature
Graph Neural Networks (GNNs) [30]	Accurate representation of atomic and structural information	High computational complexity

۶. نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

MOFها به دلیل سطح ویژه بالا، تخلخل قابل تنظیم، و قابلیت مهندسی ساختار در مقیاس اتمی از امیدبخش‌ترین مواد برای ذخیره‌سازی هیدروژن به شمار می‌روند. با این حال، بررسی این مقاله نشان داد که کارایی واقعی آن‌ها تنها باتکیه بر طراحی ایدئال ساختاری قابل توضیح نیست، بلکه به طور مستقیم به روش سنتز، میزان نقص‌ها، مورفولوژی ذرات، فرایند فعال‌سازی، و شرایط عملیاتی وابسته است. به همین دلیل، ارزیابی عملکرد MOFها باید از یک رویکرد صرفاً توصیفی فراتر رفته و به سمت تحلیل ساختار فرایند عملکرد، حرکت کند.

از منظر DFT، انرژی جذب هیدروژن در MOFها باید در یک بازه بهینه قرار گیرد تا میان جذب کافی و واجذب آسان تعادل برقرار شود. از منظر GCMC، ظرفیت تعادلی جذب در فشار و دمای عملیاتی به طور مستقیم از حجم حفره، سطح ویژه، و دسترسی‌پذیری سایت‌های فعال تأثیر می‌پذیرد. از منظر MD نیز، سرعت نفوذ و سینتیک جذب-واجذب نشان می‌دهد که حتی ساختارهایی با ظرفیت تعادلی بالا، در صورت محدودیت انتقال جرم، ممکن است برای کاربرد عملی مناسب نباشند؛ بنابراین، ترکیب مدل‌سازی چند مقیاسی با داده‌های تجربی برای انتخاب مواد مناسب ضروری است.

در سال‌های اخیر، یادگیری ماشین مسیر تازه‌ای برای شناسایی و غربالگری MOFهای مناسب فراهم کرده است. با این حال، مدل‌های ML زمانی قابل اتکا هستند که بر پایه داده‌های باکیفیت، شامل ویژگی‌های واقعی ساختاری و نه فقط ساختارهای ایده‌آل، آموزش ببینند. ادغام ML با DFT، GCMC، و داده‌های تجربی می‌تواند روند کشف مواد جدید را به طور چشمگیری تسریع کند.

از دیدگاه صنعتی، چالش اصلی MOF ها هنوز پایداری، مقیاس پذیری، هزینه تولید، و عملکرد در دمای محیط است. بسیاری از MOF های برجسته تنها در شرایط کریوژنیک عملکرد قابل قبولی نشان می دهند و برای رسیدن به کاربردهای واقعی، لازم است: الف) چارچوب های پایدارتر و ارزان تر طراحی شوند. ب) روش های سنتز سبز و پیوسته توسعه یابند. پ) فعال سازی مؤثر و حذف کامل حلال باقی مانده تضمین شود. ت) مدل های محاسباتی با نقص و انعطاف پذیری ساختاری بهبود یابند. د) یادگیری ماشین با داده های تجربی و آزمایش های^{۳۹} با توان عملیاتی بالا یکپارچه شود.

در مجموع، آینده ذخیره سازی هیدروژن در MOF ها در گرو هم افزایی میان مهندسی مولکولی، شبیه سازی محاسباتی، و یادگیری ماشین (شکل ۳) است. تنها در این صورت می توان از مرحله طراحی آزمایشگاهی فراتر رفت و به سمت مواد قابل تولید، قابل اعتماد، و مقرون به صرفه برای کاربردهای واقعی حرکت کرد.

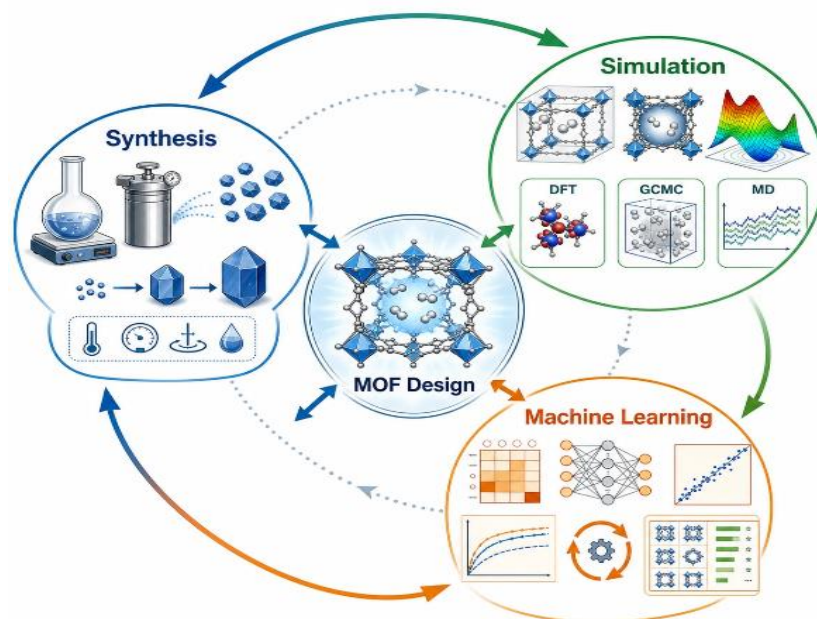


Figure 3. The interactive and synergistic cycle involving structural design, experimental synthesis, computational simulations (DFT, GCMC, and MD), and machine learning in the process of high-throughput material discovery and screening.

شکل ۳. چرخه تعاملی و هم افزایی میان طراحی ساختار و سنتز آزمایشگاهی، شبیه سازی محاسباتی DFT ، GCMC و MD و یادگیری ماشین در مسیر کشف و غربالگری پرسرعت مواد.

۷. بیانیه نویسندگان در خصوص استفاده از فناوری های هوش مصنوعی

³⁹ In the fields of materials science and simulation, it refers to "high-throughput screening" or "high-speed technology," which enables the examination and analysis of a vast number of structures or samples in the shortest possible time.

نویسندگان اعلام می‌دارند که از ابزارهای هوش مصنوعی صرفاً جهت ویرایش نگارشی و بهبود روان‌سازی عبارات متن و تصویرسازی استفاده شده است؛ تمام ایده‌های علمی، تحلیل داده‌ها و نتیجه‌گیری‌ها به طور کامل توسط نویسندگان انجام یافته و مسئولیت اصالت علمی اثر بر عهده آنان است.

جدول اختصارات

Abbreviations

مخفف	واژه کامل انگلیسی	معادل فارسی
MOF	Metal-Organic Framework	چارچوب فلزی-آلی
DFT	Density Functional Theory	نظریه تابعی چگالی
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo	مونت کارلو در گروه گرند کانونیکال (کانونیک بزرگ)
MD	Molecular Dynamics	دینامیک مولکولی
ML	Machine Learning	یادگیری ماشین
RF	Random Forest	جنگل تصادفی
ANN	Artificial Neural Network	شبکه عصبی مصنوعی
GNN	Graph Neural Network	شبکه عصبی گراف
SVM	Support Vector Machine	ماشین بردار پشتیبان
GBR	Gradient Boosting Regressor	رگرسیون تقویت گرادیان
LightGBM	Light Gradient Boosting Machine	ماشین تقویت گرادیان سبک
RMSE	Root Mean Square Error	ریشه میانگین مربعات خطا
MAE	Mean Absolute Error	میانگین خطای مطلق
MSD	Mean Squared Displacement	میانگین مجذور جابه‌جایی
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof	تابع تبدیلی-همبستگی PBE
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr	تابع چگالی هیبریدی B3LYP
vdW	van der Waals	واندروالس
LJ	Lennard-Jones	لنارد-جونز
CoRE MOF	Computationally-Ready Experimental MOF	پایگاه داده ساختارهای تجربی آماده محاسبات
EOR / HER	Ethanol Oxidation Reaction / Hydrogen Evolution Reaction	واکنش اکسایش اتانول / واکنش آزادسازی هیدروژن

Reference

«پیرو درخواست شما، تمامی مراجع بر اساس شیوه‌نامه مجله بازبینی و یکسان‌سازی شدند. این اصلاحات شامل مخفف‌سازی نام‌های کوچک و بازنگری در علائم نگارشی (نقطه و ویرگول) مطابق با استاندارد مجله می‌باشد. از حسن توجه شما سپاسگزارم.»

- [1] Zheng, J., Chen, L., Kuang, Y., & Ouyang, G. (2024). Universal strategy for metal–organic framework growth: From cascading-functional films to MOF-on-MOFs. *Small*, 20(40), 2307976. <https://doi.org/10.1002/sml.202307976>
- [2] Bae, Y., & Snurr, R. Q. (2010). Optimal isosteric heat of adsorption for hydrogen storage and delivery using metal–organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(1-2), 300–303. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.005>
- [3] Zhang, Y., Li, Q., Li, B., & Zhou, W. (2024). Advances in porous metal–organic frameworks for hydrogen storage: Strategies, performance, and prospects. *Advanced Energy Materials*, 14(3), 2302157. <https://doi.org/10.1002/aenm.202302157>
- [4] Liu, H., Wang, R., Zhang, H., Wang, Z., Wu, Y., Wu, J., & Bai, H. (2026). Metal-organic frameworks for high-efficiency solid-state hydrogen storage: Design, synthesis, regulation, and prospects. *Applied Physics Reviews*, 13(1), 011314. <https://doi.org/10.1063/5.0310503>
- [5] Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical Reviews*, 112(2), 933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
- [6] Ahmed, A., Liu, Y., Purewal, J., Tran, L. D., Wong-Foy, A. G., Veenstra, M., Matzger, A. J., & Snurr, R. Q. (2019). Machine learning for predicting the hydrogen storage capacity of metal–organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(16), 10425–10434. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01511>
- [7] Shi, W., Jin, X., Zhang, C., Zhang, X., Liu, X., Gao, Y., Ding, W., Gao, H., & Li, A. (2024). Recent advancement in metal–organic frameworks for hydrogen storage: Mechanisms, influencing factors and enhancement strategies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 83, 432–449. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.112>
- [8] Berijani, K., & Vakili-Nezhaad, G. R. (2025). The performance of MOFs and rich structure types of stable Zr-MOFs in storing clean energy: Hydrogen. *Journal of Energy Storage*, 116, 115928. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.115928>
- [9] Zhang, X., Yan, M., Chen, P., Li, J., Li, Y., Li, H., Liu, X., Chen, Z., Yang, H., Wang, S., Wang, J., Tang, Z., Huang, Q., Lei, J., Hayat, T., Liu, Z., Mao, L., Duan, T., & Wang, X. (2025). Emerging MOFs, COFs, and their derivatives for energy and environmental applications. *The Innovation*, 6(2), 100778. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2024.100778>
- [10] Ahmed, I., Mondol, M. M. H., Jung, M.-J., Lee, G. H., & Jhung, S. H. (2023). MOFs with bridging or terminal hydroxo ligands: Applications in adsorption, catalysis, and functionalization. *Coordination Chemistry Reviews*, 475, 214912. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214912>
- [11] Esfandiari, K., Mahdavi, A. R., Ghoreyshi, A. A., & Jahanshahi, M. (2018). Optimizing parameters affecting synthesis of CuBTC using response surface methodology and development of AC@CuBTC composite for enhanced hydrogen uptake. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(13), 6654–6665. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.091>
- [12] Czaja, A. U., Trukhan, N., & Müller, U. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1284–1293. <https://doi.org/10.1039/B804680H>
- [13] Darvish, A., Jahangiri, M., & Zarghami, R. (2021). Synthesis and characterization of UiO-66 metal-organic framework nanostructures. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 20(115), 53–61. (In Persian).
- [14] Zhang, C., & Snurr, R. Q. (2020). Synthesis and crystallization of metal–organic frameworks: Mechanisms and engineering approaches. *Microporous and Mesoporous Materials*, 303, 110256. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110256>
- [15] Mirzaei, A., Navarchian, A. H., & Tangestaninejad, S. (2017). A review on recent researches in application of polymer/metal-organic framework mixed matrix membranes for gas separation. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 16(93), 89–102. (In Persian). <https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.17355400.1396.16.93.8.9>
- [16] Garai, B., Lau, D., & Jiang, J. (2018). Solid-state and solvent-free synthesis of metal–organic frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(35), 29123–29135. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08215>
- [17] Główniak, S., Szczęśniak, B., Choma, J., & Jaroniec, M. (2021). Mechanochemistry: An efficient and green route for synthesis of metal-organic frameworks. *Materials Today*, 46, 109–124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.025>
- [18] Cadiou, A., Devic, T., & Serre, C. (2022). Microwave-assisted synthesis of metal–organic frameworks: Rapid crystallization and nanostructuration. *Coordination Chemistry Reviews*, 452, 214302. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214302>
- [19] Khan, N. A., & Jhung, S. H. (2015). Synthesis of metal–organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Effect on crystal size, morphology, and properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 285, 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.007>

- [20] Hafizi, A., Niknam Shahrak, M., Ahmadpour, A., Maghrebi, M., & Shahsavan, A. (2013). Synthesis methods and applications of Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 12(70), 65–74. (In Persian). <https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.17355400.1392.12.70.3.0>
- [21] Lorignon, F., Gosselin, L., & Carn, F. (2020). Hierarchical porous metal–organic frameworks processed by spray-drying. *Chemical Communications*, 56(85), 12893–12906. <https://doi.org/10.1039/D0CC05187H>
- [22] Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., & Liao, S. (2015). Current research progress and perspectives on carbon-based support materials for hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(30), 9301–9317. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.155>
- [23] Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., & Liao, S. (2017). Review of hydrogen storage in metal-organic frameworks: Current research, carbon dioxide capture, and future prospects. *Carbon Energy*, 3(1), 12–28. <https://doi.org/10.1002/cey2.12025>
- [24] Klimakow, O., Klobes, P., Rademann, K., & Emmerling, F. (2010). Mechanochemical synthesis of metal–organic frameworks: A green and rapid route. *Chemistry of Materials*, 22(18), 5216–5221. <https://doi.org/10.1021/cm101211a>
- [25] Darvish Narenjbon, A., Jahangiri, M., & Zarghami, R. (2021). Synthesis and characterization of UiO-66 metal organic framework nanostructure. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 20(115), 53–61. (In Persian). <https://doi.org/10.22034/ijche.2021.261027.1077>
- [26] Yeskendir, B., Dacquín, J.-P., Lorgouilloux, Y., Courtois, C., Royer, S., & Dhainaut, J. (2021). From metal–organic framework powders to shaped solids: recent developments and challenges. *Materials Advances*, 2, 7139–7186. <https://doi.org/10.1039/D1MA00630D>
- [27] Shet, A. R., Shamshuddin, S. Z., & Keri, R. S. (2021). Metal-organic frameworks for hydrogen storage: A review on recent advancements and future perspectives. *Journal of Energy Chemistry*, 59, 411–435. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.11.028>
- [28] Stassen, I., Styles, M., Van Assche, T., Campagnol, F., & Ameloot, R. (2017). Electrochemical synthesis of metal-organic framework coatings: From fundamentals to applications. *Chemistry of Materials*, 29(15), 6157–6173. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00914>
- [29] Bae, Y.-S., & Zhang, L. (2010). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Advanced Materials*, 22(20), E117–E130. <https://doi.org/10.1002/adma.200902896>
- [30] Getman, R. B., Bae, Y.-S., Wilmer, C. E., & Snurr, R. Q. (2012). Review and analysis of molecular simulations of gas adsorption in metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 1088–1119. <https://doi.org/10.1021/cr2003062>
- [31] Mason, J. A., Veenstra, M., & Long, J. R. (2014). Evaluating metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Chemical Science*, 5(1), 32–51. <https://doi.org/10.1039/C3SC52633J>
- [32] Schneemann, A., Bon, V., Schwedler, I., Senkowska, I., Kaskel, S., & Fischer, R. A. (2014). Flexible metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 6062–6096. <https://doi.org/10.1039/C4CS00101J>
- [33] Chung, Y. G., Camp, J., Haranczyk, M., Sikora, B. J., Bury, W., Krungleviciute, V., Yildirim, T., Farha, O. K., Sholl, D. S., & Snurr, R. Q. (2014). Computation-ready, experimental metal–organic frameworks: A tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals. *Chemistry of Materials*, 26(21), 6185–6192. <https://doi.org/10.1021/cm502594j>
- [34] Colón, Y. J., & Snurr, R. Q. (2014). High-throughput computational screening of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5735–5749. <https://doi.org/10.1039/C4CS00070F>
- [35] Bucior, B. J., Bobbitt, N. S., Islamoglu, T., Goswami, S., Gopalan, A., Yildirim, T., Farha, O. K., & Snurr, R. Q. (2019). Energy-based descriptors for machine learning prediction of hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Molecular Systems Design & Engineering*, 4(1), 162–174. <https://doi.org/10.1039/C8ME00050K>
- [36] Altintas, C., Avci, G., Karadas, F., & Keskin, S. (2021). An update on machine learning applications for metal-organic frameworks. *CrystEngComm*, 23(42), 7351–7372. <https://doi.org/10.1039/D1CE01132B>
- [37] Xie, T., & Grossman, J. C. (2018). Crystal graph convolutional neural networks for an accurate and interpretable prediction of material properties. *Physical Review Letters*, 120(14), 145301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.145301>