

低温高压储氢气瓶研究进展

李可欣^{1,2}, 董学强^{1,2*}, 王昊成¹, 公茂琮^{1,2}

1. 中国科学院理化技术研究所, 低温工程学重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

* 联系人, E-mail: dxq@mail.ipc.ac.cn

2024-11-17 收稿, 2025-01-16 修回, 2025-01-18 接受, 2025-01-20 网络版发表

国家重点研发计划(2021YFB4000700)资助

摘要 低温高压储氢是一种新型储氢技术, 在储氢密度、能耗、成本等方面具有显著优势. 由于同时面对低温、高压工况, 稳定可靠的储氢气瓶成为保障高密度安全储氢的关键. 本文介绍了低温高压储氢气瓶研究现状, 综述了气瓶材料、结构层面的相关研究进展, 包括复合材料改性方法和低温力学性能研究、高低温-高低压循环过程中损伤研究、不同缠绕层结构对性能影响研究、现有绝热方式和支撑结构以及高密度储氢性能研究. 综合当前技术进展发现, 开发新型复合材料、揭示温度-压力交变循环过程材料损伤机理及影响因素、建立缠绕工艺参数优化方法、发展高效绝热技术以及基于多因素协同影响的储氢性能优化是未来的研究重点.

关键词 氢, 低温高压储氢, 复合材料, 力学性能, 损伤

全球气候变化、环境污染、资源紧缺等问题日益凸显, 寻找绿色环保能源已成为全球共识. 氢能作为清洁无碳的二次能源载体, 受到世界各国的高度重视. 我国《氢能产业发展中长期规划(2021–2035)》和2024年度《政府工作报告》均指出氢能产业是战略性新兴产业和未来产业重点发展方向. 然而, 氢气的低密度(标况下仅为 0.0899 kg/m^3)、低沸点特性(常压沸点 20.4 K)带来的储运难题, 是制约氢能大规模推广应用的突出瓶颈.

常见储氢方法有常温高压储氢、低温液态储氢、物理或化学吸附储氢. 常温高压储氢发展较为成熟, 具有存储能耗低、成本低的优点, 车载方面已有 35 及 70 MPa 的商业储氢气瓶^[2], 缺点是体积储氢密度低, 约为 $11\sim 39\text{ kg/m}^3$. 低温液态储氢将氢气以液态形式储存, 体积储氢密度高, 为 70.8 kg/m^3 ; 缺点是液化能耗高, 并且对储罐绝热性能要求严苛^[3], 使得液氢长期以来主要用于对成本和能耗不敏感的航天发射任务, 直至

2020年后国内民用液氢产业才起步发展. 基于多孔材料、金属氢化物等介质的吸附储氢方法具有储氢压力低、安全性高等优点, 但其成本高、需要复杂的充放氢反应和苛刻的条件^[4]、材料循环寿命有限, 目前大多处于实验室研究阶段. 低温高压储氢是指将氢气以低温形式储存在高压容器中, 其体积储氢密度根据工作温度、压力进行调节, 如图1所示, 当工作在 $38\text{ K}@30\text{ MPa}$ 时, 密度达到 80 kg/m^3 , 超过常压液氢储存密度(70.8 kg/m^3), 且无需正仲氢转化^[5], 相同储氢密度下的本征能耗显著小于低温液态储氢. 可以看出, 低温高压储氢结合了液态储氢和高压储氢的优点, 既能实现较高的储氢密度, 又能避免液氢的低温能耗问题. 然而, 正是由于同时面对低温及高压两个极端工况, 稳定可靠的储氢气瓶成为高密度安全储氢的关键. 本文将介绍已报道的低温高压储氢气瓶, 并分析目前低温高压储氢气瓶关键技术及发展方向, 为开发轻质、高强度、长寿命的低温高压储氢气瓶提供参考.

引用格式: 李可欣, 董学强, 王昊成, 等. 低温高压储氢气瓶研究进展. 科学通报, 2025, 70: 2176–2189

Li K, Dong X, Wang H, et al. Research progress on cryo-compressed hydrogen storage vessels (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2176–2189, doi: [10.1360/TB-2024-1229](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1229)

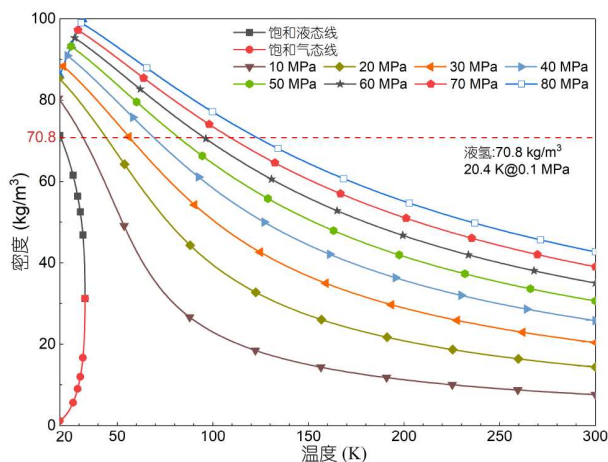


图1 (网络版彩色)氢气密度随温度、压力变化情况

Figure 1 (Color online) Hydrogen density variation with temperature and pressure

1 低温高压储氢气瓶

1.1 低温高压储氢气瓶发展历程

早在1998年,美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室(Lawrence Livermore National Laboratory, LLNL)就提出了以具有低温能力的压力容器替代高压及液态储氢的概念,并对三者在储存体积、休眠时间、成本等方面进行了比较^[6]。其中低温高压储氢所需体积约为高压储氢的一半,并且较低的绝热要求也使得其体积略小于液态储氢;在休眠时间方面,低温高压储氢罐休眠时长显著高于传统液氢储氢罐,并且储氢压力越高,储存时间越长;成本分析则是基于使用的氢气、碳纤维材料、绝热层进行计算,研究发现低温高压储氢罐相比于另两者,具有相当甚至是更低的成本。在验证了低温高压储氢的初步可行性后,该团队便开始设计储氢罐原型进一步研究。到2010年,该团队报道了研究开发的三代低温高压储氢罐^[7],储氢罐结构包括内胆和不锈钢真空外胆,内胆为III型瓶结构,由铝合金内衬以及碳纤维复合材料组成,其中铝合金内衬主要用于隔绝氢气,纤维复合材料则作为储氢罐主要承力部件。三代储氢罐性能参数如表1所示,其中一代安装在福特氢燃料皮卡上进行了初步试车,用于验证低温高压储存这一概念;二代安装于丰田汽车上进行了演示,在休眠时间测试中,阀门泄漏导致实验在第6天提前结束,但根据热力学分析,该储氢罐足够维持约两周的休眠时间;三代与宝马合作,在二代基础上对绝热层进行了优化,具有相同的内容积和储氢量,但系统总重量和体积减小了23%。最新一代低温

表1 LLNL三代低温高压储氢罐性能参数^[7]

Table 1 Performance parameters of LLNL's cryo-compressed hydrogen storage vessels^[7]

	储氢质量 (kg)	系统总质量 (kg)	容积 (L)	质量储氢 密度(%)	体积储氢密度 (kg/m ³)
Gen-1	9.6	341	135	2.8	19.39
Gen-2	10.7	187	151	5.73	33.16
Gen-3	10.7	145	151	7.38	45.49

高压储氢系统于2023年底进行展示,相比常温70 MPa气瓶储氢密度提高77%,并且足够大的规模被证明可用于半挂车,这是高密度储氢领域的重要突破(<https://www.llnl.gov/article/50691/hydrogen-storage-demonstrated-semi-trucks>)。

国内多个研究团队致力于低温高压储氢罐的研究。东南大学倪中华团队^[8,9]研究了低温高压储氢气瓶材料低温力学性能变化,并开展了气瓶在低温高压极端工况下的性能验证,得到了低温工况下的升压实验曲线;同时,该团队将聚乙烯添加到复合材料中进行改性,减小其低温下氢渗透现象,验证了低温高压无内衬V型瓶制造的可能性。中国科学院理化技术研究所吕翠团队^[10,11]提出了一种低温高压加氢工艺的优化方法,为不同初始温度的储氢罐选择合适的入口直径;并分析了车用低温高压储氢气瓶的强度及疲劳性能。中国科学院理化技术研究所李来凤团队^[12]对比研究了玄武岩纤维及碳纤维复合材料III型瓶的低温力学性能,发现低温下纤维强度均提高,但在低温循环测试中碳纤维复合材料与金属内衬出现脱黏及分层现象,而热膨胀系数更接近金属内衬的玄武岩纤维复合材料未出现该类问题。这些研究都为低温高压储氢气瓶的设计提供了理论与实践支撑。

1.2 储氢罐成本分析

在低温高压储氢容器的研发与应用过程中,成本分析扮演着至关重要的角色。美国阿贡国家实验室^[13]评估了LLNL第三代低温高压储氢样机总成本约为2790美元,其中各个子部件成本组成如图2(a)所示。可以看出,储氢罐成本(内衬、碳纤维、真空绝热结构)在总成本中比例超过一半,其中碳纤维复合材料层是最昂贵的单一部件,约占总成本的35.3%,这一高成本主要是由于碳纤维的制造工艺复杂、原材料价格较高以及其优异的性能带来的附加值。根据市场数据,碳纤维平均总价为21.5美元/千克,而高强度碳纤维价格甚至可

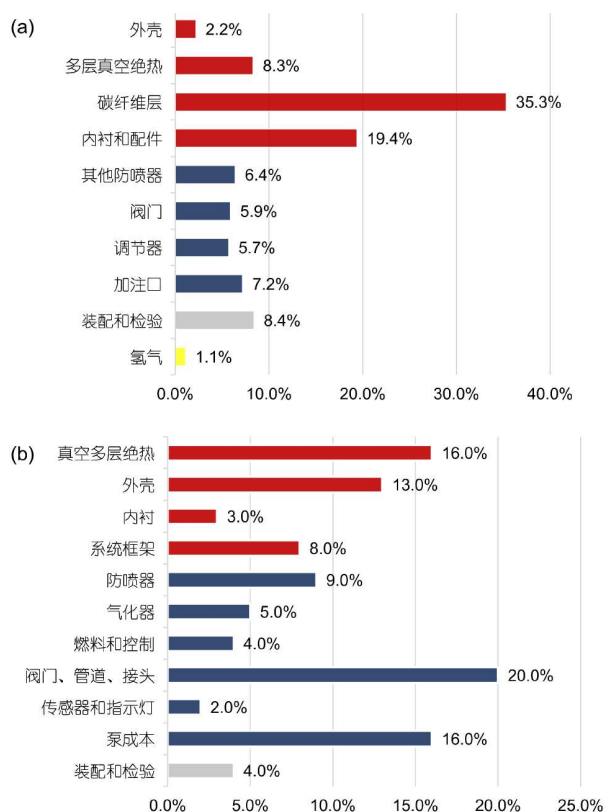


图2 (网络版彩色)低温高压储氢系统及液氢储存系统成本组成。(a) LLNL第三代低温高压储氢系统成本组成^[13]; (b) 液氢储存系统成本明细^[16]

Figure 2 (Color online) Cost composition of cryo-compressed hydrogen storage systems and liquid hydrogen storage systems. (a) Cost composition of LLNL third-generation cryo-compressed hydrogen storage systems^[13]. (b) Detailed cost breakdown of liquid hydrogen storage systems^[16]

达40美元/千克^[13,14], 随着碳纤维技术的进步及生产规模的扩大, 预计成本将逐渐下降。根据该气瓶设计参数, 可储存低温高压氢气10.4 kg, 具体分析得到储氢成本约为268美元/千克。相比之下, 高压储氢的成本显著更高, 文献^[15]表明, 储存1千克高压氢气的费用约为850美元, 若基于第三代储罐进行分析, 尽管其绝热成本有所减少, 但仅能储存高压氢气约3.5 kg(储罐设计工作压力35 MPa, 氢气密度约23.2 kg/m³), 储氢成本约为705美元/千克。对于液态氢气储存, 文献^[16]对液氢储存系统的成本构成进行了分析, 结果如图2(b)所示, 相比于低温高压储氢, 液氢储存系统的碳纤维需求显著减少, 但绝热层和真空外壳的成本占比增加, 储氢成本为174~183美元/千克。这种结构在储存成本上具有一定优势, 但氢气液化过程需要大量能耗, 使其储存的低成本被液化的高成本所抵消^[17]。

根据文献中数据, 三种储氢方式生产能耗分别为: 常温高压氢(300 K@70 MPa), 2.08 kWh/kgH₂^[18]; 低温高压氢(80 K@50 MPa), 6.42 kWh/kgH₂^[19]; 液氢, 12.08 kWh/kgH₂^[18]。单从生产能耗成本进行对比, 常温高压氢<低温高压氢<液氢。结合储罐成本进行研究, 由于储罐制作是一次性成本, 可以多次循环储存氢气, 因此储氢总成本的计算受到储罐使用次数、储存容量等影响, 从数据来看, 低温高压氢的优势将随着储氢次数增加而逐渐增加。若从氢气运输成本进行对比, 贺明^[20]研究了液氢(20 K@0.15 MPa)、常温高压氢(300 K@25 MPa)、低温高压氢(25 MPa@80 K)单纯考虑运输成本时功耗随运输距离的变化, 发现液氢、低温高压氢、常温高压氢每百公里所需能耗分别为0.212、0.977、3.175 kWh/kg, 运输能耗成本为液氢<低温高压氢<常温高压氢; 并且常温高压氢在100 km以内经济性最好, 低温高压氢在100~550 km以内经济性最好, 液氢在大于550 km运输距离时经济性最好。综合来看, 虽然低温高压储氢在制造及运输成本上并非都达到最佳, 但其在长期储氢、运输距离中等的场景中仍具有一定的经济优势。未来, 随着材料科学和制造技术的进步, 低温高压储氢气瓶的成本有望进一步降低, 促进其在氢能经济中的应用前景。

综合来看, 低温高压储氢气瓶在储氢密度、储存时间、成本等方面具有一定优势, 但正是由于同时面对低温及高压两个极端工况, 储氢气瓶面临着诸多挑战。针对这些挑战, 下一步将重点探讨低温高压储罐的关键技术及发展方向, 以保障气瓶耐低温、耐高压、长寿命性能。

2 关键技术及发展方向

2.1 高性能复合材料研究

复合材料层缠绕在气瓶内衬表面, 由纤维及树脂材料构成, 是储氢气瓶的重要组成部分。其中, 纤维承担了绝大部分应力, 其性能直接影响到储氢罐的整体强度和安全性。用于复合材料气瓶制造的常见纤维种类如表2所示^[21~23]。碳纤维因其出色的高强度、低密度性能而成为目前复合材料储氢气瓶主流纤维材料(如日本东丽T300、T700、T1100), 广泛应用于氢燃料电池汽车、航空航天等高要求场景; 玄武岩纤维以其较低的成本和较高的强度也成为可行的替代材料^[24], 尤其在需要控制成本但不要求轻量化的应用中表现良好,

表 2 常见纤维种类^[21-23]
Table 2 Common types of fibers^[21-23]

纤维种类	弹性模量(GPa)	抗拉强度(MPa)	冲击韧性(kJ/m ²)	密度(g/cm ³)
碳纤维	230~588	3530~7000	5~15	1.76~1.81
玄武岩纤维	85~95	3100~4840	50~100	2.6~2.8
芳纶纤维	70~186	2400~4000	200~300	1.44~1.47
玻璃纤维	72.5~86	3100~4650	20~100	2.5~2.6

缺点是密度大, 不适用于质量要求高的场景; 芳纶纤维密度最小, 并具有最高的冲击韧性, 使它在受到冲击时能够吸收大量能量, 更好地传递和分散应力, 避免脆性断裂, 一般应用于防爆容器以及防弹装甲中^[25]; 玻璃纤维多用于复合材料气瓶外表面作为表面抗冲击保护层及防腐蚀层^[26]。

树脂主要作用是黏结纤维, 并传递负荷, 增强复合材料承载能力。其按照基体类型可分为环氧树脂、聚氨酯树脂、聚酰亚胺树脂等。目前对于树脂的研究主要目的为改性增韧^[27], 使其可以通过胶层结构变形来缓解应力集中, 增强复合材料层力学性能并且防止纤维与树脂基体的脱黏; 或是掺入纳米纤维(如碳纳米纤维^[28]、石墨纳米纤维^[29]、芳纶纳米纤维^[30])以增加纤维表面粗糙程度, 改善纤维界面和基体之间的结合度, 从而提高复合材料力学性能。目前文献中的一些改性方法及研究结果如表3中列举^[31-40], 强调了对复合材料进行改性处理的必要性, 这有助于增强其力学性能并提高储氢气瓶在低温高压条件下的安全性与可靠性。如Zhang等人^[41]的研究, 利用聚乙二醇对环氧树脂改性, 在提高材料抗拉强度的同时增加了断裂韧性, 并将改性树脂制备的复合材料应用于低温高压气瓶的设计, 数值分析发现, 在维持承载压力不变的条件下, 减少了32.65%的缠绕层, 增加了50.69%的纤维利用率。

除了新型、高性能复合材料, 低温下材料力学性能变化也是低温高压储氢气瓶研究的关键领域之一。现有研究表明, 树脂基体的拉伸强度随着温度降低而增加, 原因在于低温抑制了聚合物链的运动性, 增强了分子间结合力和相互作用^[42], 例如, Chen等人^[43]研究发现相比于常温, 环氧树脂在低温77 K时拉伸强度增加26%, 杨氏模量增加72%。这一变化同样反映在树脂的压缩性能上, 即随着温度降低, 压缩强度也相应提高^[44]。与树脂不同, 纤维在生产过程中已经经过高温热处理, 其结晶度和分子取向已接近最佳状态, 因此低温环境对性能影响程度很小。但在复合材料中, 由纤维和树脂基体共同组成的结构通常会在低温下展现出更高

的力学性能^[45,46]。表4为碳纤维复合材料和玄武岩纤维复合材料在室温和77 K下的力学性能对比, 发现低温下材料抗拉强度、抗弯强度和抗压强度均有提高。这种增强效果一方面来自树脂基体强度的提高, 另一方面源于低温环境中, 纤维与树脂间热膨胀系数差异所产生的压应力与良好的界面相容性协同作用, 对复合材料产生增强效应^[42]。

然而值得注意的是, 低温环境带来的性能提升并非全无隐患。当纤维和树脂之间的热膨胀系数差异过大时, 可能会导致纤维与树脂之间产生较大残余应力, 造成树脂基体微裂纹、纤维与树脂基体脱黏等损伤, 反而降低复合材料强度。Yang等人^[47]对复合材料在低温下的残余应力进行了预测。研究发现, 复合材料最大残余应力集中在相邻纤维之间的基体处, 这主要是由基体在低温下的收缩所引起的。Coronado等人^[48]研究了低温对疲劳载荷作用下碳纤维及环氧树脂间分层现象的影响, 结果表明低温加速了裂纹扩展速率, 而具有改性基体的复合材料在各分析温度下都表现出更高的抗疲劳分层能力。基于上述发现, 关键难点在于如何实现对树脂材料的改性, 以同时提升其低温韧性并减少因收缩产生的应力集中。此外, 纤维与基体间的相容性问题在低温条件下更为复杂, 二者间的界面黏结力对损伤演变具有决定性影响。

因此, 低温条件下材料力学性能的变化和树脂基体的改性技术是提升低温高压储氢气瓶设计性能与寿命的关键领域。低温环境虽然能够增强复合材料的力学性能, 但也会增加损伤现象发生的概率, 从而影响气瓶的长期可靠性。未来的研究方向可集中在微观损伤机制的深入分析, 以进一步优化材料性能, 实现低温高压条件下的高可靠性与长寿命设计。

2.2 气瓶损伤特性研究

低温高压储氢气瓶使用过程中持续的高低温-高低压交变循环过程会改变材料热应力状态, 对材料造成损伤, 最终使得结构完全失效, 对储罐性能造成影响。

表 3 复合材料改性方法

Table 3 Modification methods for composite materials

材料类型	改性方法	研究结果
碳纤维复合材料 ^[31]	添加POSS纳米颗粒	剪切、弯曲、冲击强度提高24.9%、37.8%、45.6%
碳纤维复合材料 ^[32]	添加壳聚糖	拉伸强度、弯曲强度分别提高41.09%、11.66%
玻璃纤维复合材料 ^[33]	添加制备的硅烷偶联剂	增加树脂韧性、增强复合材料拉伸性能
环氧树脂 ^[34]	添加接枝己二异氰酸酯和丁腈橡胶	改善黏合性能, T型剥离强度提高469%
环氧树脂 ^[35]	添加PC改性剂	热膨胀系数降低23%, 有利于降低热应力
环氧树脂 ^[36]	添加氧化石墨烯	低温断裂韧性提高58.33%
环氧树脂 ^[37]	添加ZrO ₂ 纳米颗粒	抗拉强度提高26.4%
环氧树脂 ^[38]	添加SiO ₂ 纳米颗粒	热膨胀系数降低30%, 有利于降低热应力
环氧树脂 ^[39]	添加SiO ₂ 气凝胶颗粒	拉伸强度提高26%, 韧性提高71%
玄武岩纤维复合材料 ^[40]	添加SiO ₂ 纳米颗粒	弯曲强度提高178%, 弯曲模量提高26%

表 4 复合材料室温与77 K条件下性能对比^[45,46]

Table 4 Performance comparison of composite materials under room temperature and 77 K^[45,46]

材料	条件	抗拉强度(MPa)	抗弯强度(MPa)	抗压强度(MPa)
碳纤维复合材料	室温	2053.9±52.5	1138.8±49.3	1132.9±36.9
	77 K	2101.7±31.2	2304.1±75.0	1208.8±163.8
玄武岩纤维复合材料	室温	1368.8±59.3	1229.4±72.0	758.0±120.7
	77 K	2086.1±106.0	1872.8±71.0	1281.4±177.0

热应力的存在一方面导致复合材料内部产生纤维断裂、基体开裂、纤维与基体脱胶等损伤^[49], 另一方面复合材料层与金属内衬热膨胀系数不同会导致二者出现脱黏、分层等损伤^[50,51].

对于复合材料, 纤维承担绝大部分应力, 树脂则负责黏结纤维以及传递负荷, 若复合材料在不断充放气过程中损伤积累到一定程度, 将对复合材料的力学性能产生极大影响, 最终造成结构失效, 降低气瓶寿命. 若复合材料与金属内衬间产生脱黏分层损伤, 内衬易在外压作用下失稳而出现塌陷的鼓包, 再一次加压后鼓包被压回, 反复充放压使得金属内衬在低周疲劳下破坏^[52], 易产生微裂纹缺陷, 导致氢气发生泄漏, 降低气瓶寿命. 因此, 研究损伤过程及损伤影响因素是复合材料气瓶结构优化设计、延长其寿命的关键问题.

2.2.1 复合材料自身损伤

针对复合材料自身损伤, 在持续的高低温-高低压循环过程中, 各种微观损伤同时发生, 仅依赖连续损伤力学和复合材料均质化理论不足以揭示其复杂的宏观失效行为^[53]. 因此, 结合复合材料的微观力学性能进行多尺度分析显得尤为重要, 这能够揭示每种类型损伤的演变过程. 然而, 多尺度分析的难点在于不同损伤模式(如基体失效、纤维断裂、界面脱黏)的物理特性和

演变速度不同, 增加了模型求解的复杂性和计算成本. 针对这一挑战, Liu等人^[54]提出了一种多尺度损伤模型, 该模型包含基体渐进失效、纤维断裂以及界面裂纹的萌生和扩展, 并将仿真结果与复合材料拉伸实验和复合材料储罐爆破试验结果进行了比较. Lin等人^[55]提出了一种可以有效预测多尺度损伤的渐进失效分析方法, 模拟结果表明, 当储罐内部压力逐渐增大时, 基体开裂和基体与纤维脱黏依次发生, 当内压逐渐增大至纤维承载极限时, 产生纤维断裂; 他们对比了实际实验和模拟预测时的爆破压力, 平均差异约为5.4%, 表明所提出的方法在预测复合材料气瓶的失效性能方面具有较高的准确性.

对于影响损伤的多种因素, 学者主要从材料选择、循环条件、储罐结构等方面进行研究. 材料层面如树脂基体改性, 增强基体的低温韧性和强度^[56]; 对纤维改性以增加纤维表面粗糙度, 改善纤维和基体之间相容性; 加入负热膨胀系数纳米颗粒以减弱材料收缩现象^[57], 这些方法都有利于减轻复合材料内部损伤. 循环条件方面, Wang等人^[58]提出了一种基于失效微观力学和时间-温度叠加原理的寿命预测方法, 评估了复合材料储罐在循环加载及温度变化工况下的疲劳寿命. Nguyen等人^[59]对储罐工作时加载方式进行研究, 模拟

了热膨胀系数对储罐潜在失效的影响,分析了达到同一温度及压力工况时不同加载场景下的失效情况,对比了先降温再增压及降温与增压同时进行的不同加载方式.研究发现,先降温再增压产生的应力水平显著低于降温与增压同时进行产生的应力水平,并且可以通过优化储罐结构(纤维缠绕角度)来降低热应力影响,减少损伤.此团队还开发了一种用于复合材料储氢气瓶损伤分析与设计的预测建模工具^[60],模型预测结果进一步表明优化缠绕角度及在低温下加压可以降低气瓶失效风险.

2.2.2 复合材料与金属内衬间损伤

除了复合材料自身损伤,由于热膨胀系数不同,复合材料与金属内衬间也会产生脱黏及分层损伤.针对此类损伤,孙文涛^[12]制作了碳纤维复合材料储氢气瓶与玄武岩纤维复合材料储氢气瓶,分别进行了高低温循环测试,并结合超声C扫检测损伤现象.测试发现碳纤维复合材料层与金属内衬间产生脱黏、分层现象,而热膨胀系数更接近金属内衬的玄武岩纤维复合材料气瓶未发生损伤,这一现象表明,纤维和金属内衬材料的匹配特性在抑制界面损伤方面能够起到重要作用,但该部分研究仅存在实验内容,对于损伤产生的具体过程以及影响因素未进行深入探讨.为了进一步提升复合材料与金属内衬间界面结合性能,Boon等人^[61]采用喷砂和凹槽(凹槽角度与纤维缠绕角度相同)两种表面处理方法对铝内衬进行改性,并通过实验和模拟研究了复合材料与金属内衬间脱黏过程.研究发现相较于喷砂处理,凹槽处理可以显著增加金属表面接触面积,从而改善复合材料和内衬界面黏结性能.此外,其他方法如阳极氧化处理、在复合材料中添加碳纳米管以及金属表面涂层处理等,均能有效改变金属表面张力、粗糙度,增加黏结性能.

2.2.3 损伤检测技术

除利用有限元分析对损伤现象及力学性能进行研究,通过实验结合损伤检测技术也能对复合材料储罐进行性能评估.常用的检测技术包括超声波检测^[62]、X射线检测^[63]、红外热成像^[64]、光纤检测^[65]、声发射检测^[66]、光学检测等.其中,红外热成像及光学检测主要针对复合材料表面缺陷,对于内部损伤检测适用度较低;光纤检测及声发射检测能够有效检测复合材料储氢气瓶工作过程中的动态损伤,Frias等人^[65]分析了储罐内部循环压力条件下光纤传感器的损伤响应,以实现对接瓶加压状态的评估和对爆破失效位置的预测.

值得注意的是,超声检测存在多种类型,每种类型对应不同的损伤检测需求.例如,超声A扫通过一维信号显示反射回波的强度与时间关系,适用于检测壁厚方向的材料分层,可以提供缺陷的初步定位信息;而超声C扫显示材料的二维图像,适用于识别脱黏裂纹等缺陷,但无法得到具体的深度信息,对应于孙文涛^[12]采用的检测方法.因此,为确保复合材料气瓶在低温高压环境下的安全性与可靠性,可以通过组合检测对损伤进行更全面的评估.

目前,大多数关于复合材料储氢气瓶损伤特性的研究集中在复合材料的纤维和基体方面,包括模拟及实验研究,而对于在高低温-高低压循环过程中,复合材料层与金属内衬间脱黏和分层损伤现象研究较为匮乏.并且损伤研究多针对于单一的温度循环或压力循环,但对于实际低温高压储罐,温度及压力循环是同时进行的,目前对于两者协同影响研究较少,亟需建立准确的损伤特性预测方法,明晰其损伤机理及影响因素,并优化材料与工艺,以开发长寿命低温高压储氢气瓶.

2.3 轻质、高强度结构研究

2.3.1 内衬结构

复合材料储氢罐的承载能力和疲劳性能是直接影响储氢性能的主要因素之一.许多学者对气瓶结构进行设计,以降低整体成本及质量,同时提高爆破压力和疲劳寿命.对于低温高压储氢气瓶,金属内衬承担阻隔氢气、作为缠绕模具的作用.其中铝合金因其密度低、易加工等特性,被广泛用作储氢气瓶金属内衬.其旋压无缝一体成型工艺发展成熟,通过对金属毛坯连续加压使其产生连续的塑性变形,进而成为空心回转体零件,并采用收口工艺制作气体进出口,最终形成无焊缝、壁厚均匀、表面光洁度高的内衬,达到轻质、高强度的目的.针对铝合金内衬的研究进展主要集中在微观组织的改性和内衬结构形状的优化方面.已有研究表明,表面改性处理^[67]和深冷处理^[68]可以改变铝合金微观组织,显著增强其力学性能.当铝合金气瓶处于低温高压工况时,低温条件促进其微观结构位错密度提高、晶粒细化和第二相颗粒均匀分布,有利于提升金属在低温下的性能^[69],如温度300 K时,铝合金屈服强度为282 MPa,80 K时屈服强度则为332 MPa^[70];高压条件使得金属合金的组织细化,分布更加均匀,其硬度、弹性模量均增加,塑性变形量减少,有利于提高合金抵抗变形的能力^[71].此外,内衬的几何形状对气瓶的

性能影响也不可忽视. 如Sharma等人^[72]研究了不同内衬圆顶形状对爆破性能的影响, 发现等张力和椭圆圆顶相比于半球形圆顶具有更好的爆破性能. Sharifi等人^[73]则分析了不同圆顶形状对低速冲击下损伤强度和失效模式的影响, 发现半球形圆顶具有最佳的抗冲击性能.

2.3.2 复合材料缠绕层结构

复合材料缠绕层是气瓶主要受力部件, 其结构设计成为实现高强度安全储氢的关键^[74]. 缠绕层缠绕方式可分为环向缠绕、纵向缠绕以及螺旋缠绕^[75]. 环向缠绕角度接近90°, 只适用于筒身部分缠绕, 用于两端封头位置可能发生滑线, 影响缠绕工艺进行. 纵向缠绕及螺旋缠绕角度较小, 适用于筒身及两端封头部分缠绕. 由于缠绕方式的选择会影响低温高压储氢气瓶力学性能, 因此需要对其进行深入研究, 包括纤维缠绕角度和缠绕层铺层顺序. 张加俏等人^[76]研究了缠绕角度对复合材料层低温力学性能影响, 发现随着缠绕角度增加, 缠绕层环向应力逐渐增加并且分布均匀; 并进一步采用Tsai-Wu失效准则判断可靠性, 发现随着缠绕角度增加, 失效系数下降, 表明螺旋角度增加有利于提高复合材料层低温力学性能. 但在其他研究中, 随着缠绕角度增加, Tsai-Wu失效系数增大, 影响气瓶安全性^[77]. 故具体缠绕角度设计需要根据实际内衬尺寸、设计工作压力、工作温度等进行计算, 目前仍缺乏最优角度预测方式, 特别是对于低温高压储氢气瓶, 在优化缠绕角度时不仅要考虑内压对力学性能影响, 还需要额外考虑热应力影响. 针对缠绕层铺层顺序, Li等人^[78]设计了不同铺层顺序的缠绕方案, 发现集中缠绕方案(所有相同缠绕层集中)使得环向层应力差最大, 纤维强度不能得到充分利用, 并且封头段易发生疲劳失效; 交替缠绕顺序(环向缠绕与螺旋缠绕交替进行)对气瓶力学性能更有利, 并且交替缠绕过程中逐渐增大螺旋角度有利于提高爆破压力. 但目前该方面研究也主要针对常温高压气瓶, 低温高压气瓶由于存在热应力变化, 需要进一步对铺层顺序影响进行研究.

除了缠绕角度及铺层顺序, 缠绕时工艺参数也会影响储氢气瓶力学性能, 如缠绕张力. Blachut等人^[79]研究了缠绕张力对力学性能影响, 分别制造了缠绕张力为0、3、80 N的气瓶进行测试, 研究发现纤维缠绕张力增加导致复合材料纤维体积分数增加, 提高了复合材料性能. Wu等人^[74]制作了不同缠绕张力NOL环进行拉伸强度实验, 发现NOL环抗拉强度先随缠绕张力

增加而增加, 但随后逐渐降低, 存在一个极大值, 说明适当的缠绕张力有利于增强复合材料性能, 但张力过大反而使得气瓶强度下降, 原因可能是张力过大导致纤维磨损加重, 并且纤维-树脂界面出现更多缺陷. 储氢气瓶内衬与复合材料层所使用的材料在性能上存在显著差异, 一般来说, 当内衬接近疲劳损坏时, 复合材料还处于低应力状态. 为此, 在生产过程中普遍采用自紧处理来降低金属内衬在工作时的应力, 充分发挥纤维的高强度性能并提高复合材料气瓶的疲劳性能^[80]. 具体方法是在气瓶缠绕成型固化之后, 对内部施加压力使其产生塑性变形, 卸压后内衬一部分变形不可恢复而复合材料发生回弹, 使内衬处于受压状态, 这部分压力与一部分工作压力抵消, 从而降低了内衬在工作时的应力水平. Fu等人^[11]分析了不同自紧力对低温高压储氢气瓶力学性能及疲劳强度的影响, 结果表明, 与常温储氢气瓶相同, 提高自紧力可以降低内衬最大应力, 延长其疲劳寿命.

总体来看, 缠绕参数(缠绕角度、铺层顺序、缠绕张力、自紧力)将以各种方式影响气瓶力学性能及疲劳性能, 为实现轻质、高强度储氢, 需要对其进行研究. 但目前缠绕因素研究大多针对常温高压储氢气瓶, 对于低温高压储氢气瓶研究较少. 需发展准确最优缠绕参数预测方法, 以优化缠绕工艺, 提高低温高压储氢气瓶结构强度.

2.4 高效低温绝热技术研究

2.4.1 绝热技术

高效低温绝热技术是提高储罐无排放存储时间、减少氢气浪费的关键技术之一, 包括主动绝热技术和被动绝热技术. 主动绝热技术是指将制冷机与储罐进行耦合实现工质的零蒸发损失, 最早由NASA的Glenn研究中心提出^[81], 他们研究了液氢零蒸发储存的可能性. 虽然主动绝热技术能够达到零蒸发储存, 但其对制冷机要求高, 并且系统质量大, 实际应用场景受到限制. 被动绝热技术包括普通堆积绝热、高真空绝热、真空多孔绝热、真空多层绝热及气冷屏绝热等. 其中, 在真空多层绝热基础上进一步发展出了变密度多层绝热, 最早由Martin等人^[82]提出. 通过合理配置反射屏不同位置的层密度, 可以在减少辐射热流的同时, 最大限度降低反射屏间的固体导热, 从而优化绝热层整体性能^[83]. 研究表明, 与传统多层绝热技术相比, 变密度多层绝热可减少20%~45%的热泄漏^[84,85].

2.4.2 支撑结构

支撑结构的热泄漏占据总热泄漏量的重要部分。因此, 在选择支撑材料时, 应尽量选择导热系数低且具有良好低温性能的材料, 并通过结构设计来进一步减少热泄漏。表5展示了常用支撑结构及其优缺点^[86~89], 包括铰链、柱状、球状以及蜂窝结构, 可根据气瓶设计要求进行选择。在此基础上, 也发展出了其他结构。Xu等人^[90]提出了一种结合柱状支撑与球状支撑的新型绝热支撑结构, 内衬通过垫片、罐壳和陶瓷球以点接触形式固定。计算和实验结果表明, 与传统支撑结构相比, 这种点接触式支撑结构可减少85%以上的热泄漏, 但其缺点是容易产生严重的应力集中现象, 需要对接触区域进行加固。

2.4.3 低温高压储氢气瓶绝热结构

与液氢气瓶绝热技术相比, 低温高压储氢气瓶绝热区别主要体现在两个方面。一方面是低温高压储氢气瓶绝热要求更低。液氢由于热稳定性差, 容易因外界热源影响而气化, 直接增加气瓶内部压力, 而气瓶耐压性差, 导致储存不稳定。相比之下, 低温高压氢气瓶耐压性能更好(其爆破压力通常为工作压力2.25倍), 绝热需求较低。另一方面, 液氢在容器内的流动性和晃荡现象更加显著, 尤其在运输和快速移动过程中, 液氢会因惯性产生波动, 由于晃动产生的冲击能会转化成热能, 进而增加液氢蒸发率^[91], 并且可能对容器的绝热结构造成冲击, 在绝热设计上需要采用更强的物理屏障来承受液氢的波动, 如加固的真空绝热支撑结构和内衬, 避免绝热材料因液氢的波动而损坏。

相比于其他绝热方式, 真空多层绝热因具有极小的导热系数而成为低温高压储氢容器中的主流选择。美国LLNL三代低温高压储氢气瓶均采用真空多层绝热结构^[7], 内部为铝内衬碳纤维缠绕的压力气瓶, 外层为填充高反射性金属化塑料片的真空空间, 以减少热传递, 如图3所示。相较于前两代, 第三代气瓶在绝热层

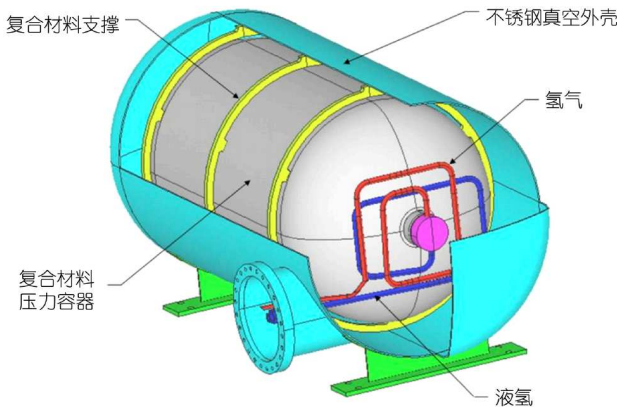


图3 (网络版彩色)LLNL低温高压储氢气瓶真空多层绝热结构^[7]. Copyright©2010, Elsevier
Figure 3 (Color online) LLNL cryo-compressed hydrogen storage vessel with vacuum multi-layer insulation structure^[7]. Copyright©2010, Elsevier

厚度减至1.5 cm的情况下, 仍保持了较高的绝热性, 能够实现约5天的无排放存储时间, 并且随着车辆行驶, 储存时间还可延长。这些成果表明, 真空绝热技术在低温高压储氢场景中具有优异性能。

然而, 真空绝热也存在制造成本较高、对容器密封性要求严苛等问题。因此, 探索其他绝热方式的可行性显得尤为重要。例如, 气凝胶材料具有低密度和良好的绝热性能, 可作为潜在选择之一; 同时, 聚氨酯泡沫材料因其制造成本较低和较高的加工灵活性, 也具备一定的应用前景。未来的研究应综合考虑绝热性能、成本、容器质量以及制造工艺的便捷性, 评估不同绝热方式的适用性, 并探索多种绝热方式的组合, 以满足更广泛的储氢需求。

2.5 高密度储氢性能研究

根据美国能源部的储氢目标, 车载轻型燃料电池汽车的最终目标为体积储氢密度达到50 kg/m³, 质量储

表5 常用支撑结构原理与优缺点

Table 5 Principles, advantages, and disadvantages of common support structures

支撑结构	原理	优点	缺点
铰链支撑 ^[86,87]	通过可旋转的连接点将内外层连接在一起, 形成稳定且灵活的支撑结构	结构在温度变化产生热应力时自由移动, 防止形变过大	制造工艺复杂、不能承受较大载荷
柱状支撑 ^[88]	通过细长的柱子将内外层连接	结构简单、可以承受较大载荷	热应力影响下可能产生变形和断裂
球状支撑	使用球型体作为支撑点, 连接内外层	接触面积小、减小热传导	球体表面可能产生应力集中, 影响寿命
蜂窝结构 ^[89]	将低导热系数、轻质、高强度的材料制成蜂巢状, 提供支撑	机械强度高、应力分布均匀	制造工艺复杂、材料要求高

氢密度达到6.5%。对于常温高压储氢,其将氢气增压至15~70 MPa后储存,体积储氢密度达到11~39 kg/m³(不包含容器体积),但其储罐耐压要求高,结构重量大,质量储氢密度低,如70 MPa III型瓶质量储氢密度约为5%^[2]。低温液态储氢体积储氢密度达到70.8 kg/m³,质量储氢密度约为5.7%~10%^[92],受到容器高绝热要求的限制。对于低温高压储氢,体积储氢密度通过调节工作温度及工作压力改变,如50 MPa@80 K下体积密度为71.6 kg/m³,质量储氢密度则受到容器质量和储存氢气质量的影响。一方面,可以通过减轻容器质量来提升储氢密度,包括采用轻质内衬材料,以及利用第2.1节中提到的高性能复合材料和第2.3节所述的高强度结构设计;另一方面,增加氢气的储存量同样能够提升储氢密度,这可以通过提高工作压力和增大气瓶容积来实现。例如,表1中列举的LLNL三代低温高压储氢容器,通过迭代优化实现了更高的储氢性能。该团队最新研究还表明,在34.3 K@35 MPa条件下,低温高压储氢密度可达到8.66%^[93]。Barthélemy^[94]研究发现随着气瓶容积增加,质量储氢密度增加,表明容积增加对氢气质量增加幅度大于对容器质量的增加幅度。但氢气质量增加的同时也伴随着容器质量的同步增加,可能对储氢密度产生影响。Moreno-Blanco等人^[95]发现工作压力的增加对储氢性能存在抑制效果,与在50~70 MPa下运行相比,在25~35 MPa下运行具有更好的储氢性能,原因在于压力在增加储存氢气质量的同时也增加了保持强度所需的缠绕层质量,反而使得储氢密度下降。Li等人^[96]综合考虑容积和工作压力的影响,发现对于小容积气瓶,当压力达到40 MPa后质量储氢密度几乎保持不变,而对于大容积气瓶,在20~30 MPa时储氢性能最好,并且具有更小长径比和半圆形封头截面的容器具有更好的储氢性能。

目前质量储氢密度研究主要针对单因素研究,在实际过程中变化更为复杂。工作温度及工作压力的变化不仅直接影响储氢质量,还对容器的设计和制造提出更高的要求。例如,工作压力的提升增加了满足承压要求所需的缠绕层厚度,而工作温度的降低要求更高效的绝热设计以减少热量损失。这些因素之间相互影

响,未来的研究需要更加注重多因素耦合作用,以构建更全面的储氢性能优化框架。

3 总结

低温高压储氢作为一种高密度储氢技术,展现了巨大的应用潜力。由于同时面对低温、高压两个极端工况,稳定可靠的储氢气瓶成为高密度安全储氢的关键。本文介绍了低温高压储氢气瓶研究现状,并从以下五个方面探讨了低温高压储氢气瓶研究进展及未来发展方向,可为保障气瓶耐低温、耐高压、长寿命提供参考。

(1) 高性能复合材料: 开发高强度纤维和改性树脂可显著提高复合材料承载能力,并改善纤维与树脂间结合度,减少材料之间脱黏现象;而低温条件在增强复合材料力学性能的同时也增加了产生损伤现象的概率。因此,需要开发具有良好低温力学性能的复合材料,以提升气瓶在低温高压条件下的安全性。

(2) 气瓶损伤特性: 持续的高低温-高低压交变循环会对低温高压储氢气瓶造成损伤。现有研究主要关注复合材料内部损伤及其影响因素,针对复合材料层与金属内衬间损伤的研究较少,亟需建立准确的损伤特性预测方法,明晰其机理及相关影响因素,以开发长寿命低温高压储氢气瓶。

(3) 气瓶结构设计: 缠绕角度、铺层顺序、缠绕张力、自紧力等工艺参数对储氢气瓶力学性能有影响,但现有研究主要集中在常温气瓶。低温高压气瓶由于存在热应力,需要进一步对缠绕因素进行研究,以形成结构设计优化方法,开发轻质、高强度低温高压储氢气瓶。

(4) 高效低温绝热技术: 优良的绝热性能是延长储罐无排放存储时间的关键。通过开发低导热性材料,优化保温与支撑结构,可以在确保绝热性能的同时降低成本和气瓶质量。

(5) 储氢性能优化: 除体积储氢密度,质量储氢密度也是提高氢气储运经济性的重要指标。未来研究需系统考虑多因素的协同作用,以构建更全面的储氢性能优化框架。

参考文献

- Chen L, Lv H, Shang Y, et al. Strategies for improving the thermal insulation performance of liquid hydrogen tanks: A review of multilayer insulation structure. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 94: 1419–1434

- 2 Li M, Bai Y, Zhang C, et al. Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44: 10677–10693
- 3 Yin L, Yang H, Ju Y. Review on the key technologies and future development of insulation structure for liquid hydrogen storage tanks. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 57: 1302–1315
- 4 Klopčič N, Grimmer I, Winkler F, et al. A review on metal hydride materials for hydrogen storage. *J Energy Storage*, 2023, 72: 108456
- 5 Zhuzhgov A V, Krivoruchko O P, Isupova L A, et al. Low-temperature conversion of ortho-hydrogen into liquid para-hydrogen: process and catalysts. Review. *Catal Ind*, 2018, 10: 9–19
- 6 Berry G D, Aceves S M. Onboard storage alternatives for hydrogen vehicles. *Energy Fuels*, 1998, 12: 49–55
- 7 Aceves S M, Espinosa-Loza F, Ledesma-Orozco E, et al. High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 1219–1226
- 8 Yan Y, Zhao X, Xu Z, et al. Loading procedure for testing the cryogenic performance of cryo-compressed vessel for fuel cell vehicles. *Appl Therm Eng*, 2021, 183: 115798
- 9 Zhang J, Lei L, Zhou W, et al. Cryogenic mechanical and hydrogen-barrier properties of carbon fiber composites for type V cryo-compressed hydrogen storage vessels. *Compos Commun*, 2023, 43: 101733
- 10 He M, Lv C, Gong L, et al. The design and optimization of a cryogenic compressed hydrogen refueling process. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46: 29391–29399
- 11 Fu H, Lv C, Meng J, et al. Strength and fatigue study of on-board type III cryo-compressed hydrogen storage cylinder. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 57: 1081–1088
- 12 Sun W T. Research on cryo-compressed hydrogen storage vessels for vehicles (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021 [孙文涛. 车载低温高压储氢瓶研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2021]
- 13 Ahluwalia R K, Hua T Q, Peng J K, et al. Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 4171–4184
- 14 Groetsch T, Maghe M, Creighton C, et al. Economic and environmental effects of precursor variation in a continuous carbon fibre manufacturing process. *J Industrial Eng Chem*, 2023, 127: 554–566
- 15 Reuß M, Grube T, Robinius M, et al. Seasonal storage and alternative carriers: a flexible hydrogen supply chain model. *Appl Energy*, 2017, 200: 290–302
- 16 Ahluwalia R K, Roh H S, Peng J K, et al. Liquid hydrogen storage system for heavy duty trucks: configuration, performance, cost, and safety. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48: 13308–13323
- 17 Yang C, Ogden J. Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 268–286
- 18 Xu W B. Energy consumption and cost analysis for storage and transportation of high-pressure hydrogen and liquid hydrogen (in Chinese). *J Jilin Inst Chem Technol*, 2023, 40: 5–9 [徐文斌. 高压氢和液氢储运氢能耗及成本分析. 吉林化工学院学报, 2023, 40: 5–9]
- 19 Wang H, Zhao Y, Dong X, et al. Thermodynamic analysis of low-temperature and high-pressure (cryo-compressed) hydrogen storage processes cooled by mixed-refrigerants. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 28932–28944
- 20 He M. Research on key technologies of preparation, storage and transportation system of cryo-compressed hydrogen (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021 [贺明. 低温高压氢制备及其储运系统关键技术研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2021]
- 21 Chowdhury I R, Nash N H, Portela A, et al. Analysis of failure modes for a non-crimp basalt fiber reinforced epoxy composite under flexural and interlaminar shear loading. *Composite Struct*, 2020, 245: 112317
- 22 Yu H, Li K, Lu J. Study on the mechanical properties of C/C composites reinforced by different types of carbon fibers. *J Mater Res Tech*, 2023, 26: 5696–5706
- 23 Zhang J, Lin G, Vaidya U, et al. Past, present and future perspective of global carbon fibre composite developments and applications. *Compos Part B-Eng*, 2023, 250: 110463
- 24 Sepetcioglu H, Tarakcioglu N, Rafiee R. Experimental investigation of graphene nanoplatelets effect on the fatigue behavior of basalt/epoxy composite pressure vessels. *Thin-Walled Struct*, 2022, 171: 108672
- 25 Pan Y, Sang M, Zhang J, et al. Flexible and lightweight Kevlar composites towards flame retardant and impact resistance with excellent thermal stability. *Chem Eng J*, 2023, 452: 139565
- 26 Ebadzadsahraei S, Hassan Vakili M. Comparison of corrosion resistance of fiberglass/epoxy and fiberglass/polyester composite pipes for application in natural gas transportation. *J Pipeline Syst Eng Pract*, 2019, 10: 06019001
- 27 He P, Feng W, Pavlovic M. Influence of steel yielding and resin toughness on debonding of wrapped composite joints. *Composite Struct*, 2023, 312: 116862
- 28 Mrzljak S, Zanghellini B, Gerdes L, et al. Effect of carbon nanofibre orientation on fatigue properties of carbon fibre-reinforced polymers. *J*

- [Composite Mater](#), 2023, 57: 1149–1164
- 29 Vinothkannan M, Kim A R, Ramakrishnan S, et al. Advanced Nafion nanocomposite membrane embedded with unzipped and functionalized graphite nanofibers for high-temperature hydrogen-air fuel cell system: the impact of filler on power density, chemical durability and hydrogen permeability of membrane. [Compos Part B-Eng](#), 2021, 215: 108828
 - 30 Nasser J, Steinke K, Zhang L, et al. Enhanced interfacial strength of hierarchical fiberglass composites through an aramid nanofiber interphase. [Compos Sci Tech](#), 2020, 192: 108109
 - 31 Liu H, Chen Y, Chai M, et al. High-performance carbon fiber-reinforced epoxy resin composites based on novel, environmentally friendly, stability, and heat-moisture resistant nano emulsion encapsulated POSS sizing agent interface modification. [Compos Part B-Eng](#), 2024, 284: 111697
 - 32 Dong W, Xu Y, Chen H, et al. Study on the properties of chitosan-modified epoxy resins and their composites. [Compos Commun](#), 2024, 51: 102060
 - 33 Cao Y, Gao G, Zhang P, et al. Improving tensile properties of glass fiber-reinforced epoxy resin composites based on enhanced multiphase structure: the modification of resin systems and glass fibers. [Mater Today Commun](#), 2024, 40: 110225
 - 34 Xu H, Zhang X, Yu Y, et al. Enhanced adhesion property of epoxy resin composites through dual reinforcement mechanisms. [Next Mater](#), 2024, 3: 100072
 - 35 He Y, Li Q, Kuila T, et al. Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced thermoplastic modified epoxy composites for cryogenic applications. [Compos Part B-Eng](#), 2013, 44: 533–539
 - 36 He Y, Chen Q, Yang S, et al. Micro-crack behavior of carbon fiber reinforced Fe_3O_4 /graphene oxide modified epoxy composites for cryogenic application. [Compos Part A-Appl Sci Manufacturing](#), 2018, 108: 12–22
 - 37 Li J, Peng C, Li Z, et al. The improvement in cryogenic mechanical properties of nano- ZrO_2 /epoxy composites via surface modification of nano- ZrO_2 . [RSC Adv](#), 2016, 6: 61393–61401
 - 38 Huang C J, Fu S Y, Zhang Y H, et al. Cryogenic properties of SiO_2 /epoxy nanocomposites. [Cryogenics](#), 2005, 45: 450–454
 - 39 Alirezazadeh A, Hejazi S M, Zadhoush A, et al. Synergic effects of silica aerogel (SA) particles on tensile behavior of cryo-conditioned epoxy: the role of particle morphology and mixing sequence. [Prog Org Coatings](#), 2024, 196: 108755
 - 40 Pradeep V, Kumar P, Reddy I R. Investigation on mechanical properties and wear behavior of basalt fiber and SiO_2 nanofillers reinforced composites. [Results Eng](#), 2024, 23: 102722
 - 41 Zhang J, Yan Y, Zhang C, et al. Properties improvement of composite layer of cryo-compressed hydrogen storage vessel by polyethylene glycol modified epoxy resin. [Int J Hydrogen Energy](#), 2023, 48: 5576–5594
 - 42 Sapi Z, Butler R. Properties of cryogenic and low temperature composite materials—A review. [Cryogenics](#), 2020, 111: 103190
 - 43 Chen Z K, Yang J P, Ni Q Q, et al. Reinforcement of epoxy resins with multi-walled carbon nanotubes for enhancing cryogenic mechanical properties. [Polymer](#), 2009, 50: 4753–4759
 - 44 Liu J, Qiao W, Liu J, et al. The compressive responses of glass fiber composite pyramidal truss cores sandwich panel at different temperatures. [Compos Part A-Appl Sci Manufacturing](#), 2015, 73: 93–100
 - 45 Sun W, Wu Z, Huang C, et al. Investigation on cryogenic mechanical properties of basalt fiber-reinforced epoxy composites. [Cryogenics](#), 2023, 132: 103684
 - 46 Liu L, Wang Z J. Study on low-temperature properties of fiber-reinforced epoxy composites (in Chinese). *Missile Space Veh*, 2022, (6): 109–116 [刘璐, 王志瑾. 纤维增强环氧复合材料低温性能研究. *导弹与航天运载技术*, 2022, (6): 109–116]
 - 47 Yang L, Li Z, Xu H, et al. Prediction on residual stresses of carbon/epoxy composite at cryogenic temperature. [Polym Compos](#), 2019, 40: 3412–3420
 - 48 Coronado P, Arguelles A, Vina J, et al. Influence of low temperatures on the phenomenon of delamination of mode I fracture in carbon-fibre/epoxy composites under fatigue loading. [Composite Struct](#), 2014, 112: 188–193
 - 49 Nguyen B N, Tucker B J, Khaleel M A. A mechanistic approach to matrix cracking coupled with fiber–matrix debonding in short-fiber composites. [J Eng Mater Tech](#), 2005, 127: 337–350
 - 50 Ren M F, Chang X, Xu H Y, et al. Trans-scale analysis of composite overwrapped pressure vessel at cryogenic temperature. [Composite Struct](#), 2017, 160: 1339–1347
 - 51 Aceves S M, Petitpas G, Espinosa-Loza F, et al. Safe, long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels. [Int J Hydrogen Energy](#), 2013, 38: 2480–2489
 - 52 Chen R X. Design analysis of fiber-wound gas cylinders (in Chinese). *J Solid Rocket Technol*, 2008, 31: 625–628+634 [陈汝训. 纤维缠绕气瓶设计分析. *固体火箭技术*, 2008, 31: 625–628+634]
 - 53 Blassiau S, Thionnet A, Bunsell A R. Micromechanisms of load transfer in a unidirectional carbon fibre-reinforced epoxy composite due to fibre failures: Part 3. Multiscale reconstruction of composite behaviour. [Composite Struct](#), 2008, 83: 312–323

- 54 Liu P F, Chu J K, Hou S J, et al. Micromechanical damage modeling and multiscale progressive failure analysis of composite pressure vessel. *Comput Mater Sci*, 2012, 60: 137–148
- 55 Lin S, Yang L, Xu H, et al. Progressive damage analysis for multiscale modelling of composite pressure vessels based on Puck failure criterion. *Composite Struct*, 2021, 255: 113046
- 56 Brown H R, Schneider J A, Murphy T L. Experimental studies of the deformation mechanisms of core-shell rubber-modified diglycidyl ether of bisphenol—A epoxy at cryogenic temperatures. *J Composite Mater*, 2014, 48: 1279–1296
- 57 Islam M S, Chang W, Sha Z, et al. Mitigating cryogenic microcracking in carbon-fibre reinforced polymer composites using negative thermal-expansion nanoparticles functionalized by a polydopamine coating. *Compos Part B-Eng*, 2023, 257: 110676
- 58 Wang L, Wang B, Wei S, et al. Prediction of long-term fatigue life of CFRP composite hydrogen storage vessel based on micromechanics of failure. *Compos Part B-Eng*, 2016, 97: 274–281
- 59 Nguyen B N, Merkel D R, Johnson K I, et al. Modeling the effects of loading scenario and thermal expansion coefficient on potential failure of cryo-compressed hydrogen vessels. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 24883–24894
- 60 Nguyen B N, Roh H S, Merkel D R, et al. A predictive modeling tool for damage analysis and design of hydrogen storage composite pressure vessels. *Int J Hydrogen Energy*, 2021, 46: 20573–20585
- 61 Boon Y D, Joshi S C, Ong L S. Effects of mechanical surface treatment on bonding between aluminum and carbon/epoxy composites. *Procedia Eng*, 2017, 184: 552–559
- 62 Zarei A, Pilla S. Laser ultrasonics for nondestructive testing of composite materials and structures: a review. *Ultrasonics*, 2024, 136: 107163
- 63 Schilling P J, Karedla B P R, Tatiparthi A K, et al. X-ray computed microtomography of internal damage in fiber reinforced polymer matrix composites. *Compos Sci Tech*, 2005, 65: 2071–2078
- 64 Bagavathiappan S, Lahiri B B, Saravanan T, et al. Infrared thermography for condition monitoring—A review. *Infrared Phys Tech*, 2013, 60: 35–55
- 65 Frias C, Faria H, Frazão O, et al. Manufacturing and testing composite overwrapped pressure vessels with embedded sensors. *Mater Des*, 2010, 31: 4016–4022
- 66 Saeedifar M, Zarouchas D. Damage characterization of laminated composites using acoustic emission: A review. *Compos Part B-Eng*, 2020, 195: 108039
- 67 Huang B, Ye Y, Wang K, et al. Corrosion damage repair of 7075-T6 aluminum alloy by ultrasonic nanocrystal surface modification. *Surf Coatings Tech*, 2023, 474: 130085
- 68 Zhang Z J, Chen Z, Yan X G, et al. Effect of cryogenic treatment on mechanical properties and electrical conductivity of 6201 aluminum alloy (in Chinese). *Heat Treat Metals*, 2024, 49: 31–37 [张志杰, 陈峙, 闫献国, 等. 深冷处理对6201铝合金力学性能和导电率的影响. *金属热处理*, 2024, 49: 31–37]
- 69 Yao E, Zhang H, Ma K, et al. Effect of deep cryogenic treatment on microstructures and performances of aluminum alloys: a review. *J Mater Res Tech*, 2023, 26: 3661–3675
- 70 Qin X Q. Structural design and simulation analysis of cryo-compressed hydrogen storage cylinder (in Chinese). Master Dissertation. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021 [秦小强. 低温高压储氢气瓶结构设计及仿真分析. 硕士学位论文. 太原: 太原理工大学, 2021]
- 71 Wang H Y, Liu L, Chen Y, et al. Effects of high pressure treatment on micro-mechanical properties of 7075 aluminum alloy (in Chinese). *Chin J High Press Phy*, 2013, 27: 768–772 [王海燕, 刘琳, 湛岩, 等. 高压处理对7075铝合金微观力学性能的影响. *高压物理学报*, 2013, 27: 768–772]
- 72 Sharma P, Sharma S, Bera T, et al. Effects of dome shape on burst and weight performance of a type-3 composite pressure vessel for storage of compressed hydrogen. *Composite Struct*, 2022, 293: 115732
- 73 Sharifi S, Gohery S, Sharifiteshnizi M, et al. Fracture of laminated woven GFRP composite pressure vessels under combined low-velocity impact and internal pressure. *Archiv Civ Mech Eng*, 2018, 18: 1715–1728
- 74 Wu Q, Zu L, Wang P, et al. Design and fabrication of carbon-fiber-wound composite pressure vessel with HDPE liner. *Int J Pressure Vessels Piping*, 2022, 200: 104851
- 75 Solazzi L, Vaccari M. Reliability design of a pressure vessel made of composite materials. *Composite Struct*, 2022, 279: 114726
- 76 Zhang J Q, Zhao X H, Wang C, et al. Analysis and optimization of cryogenic mechanical properties of composite layer of cryo-compressed hydrogen storage vessel (in Chinese). *J Southeast Univ (Nat Sci Ed)*, 2023, 53: 21–29 [张加俏, 赵晓航, 王朝, 等. 深冷高压储氢气瓶复合材料层低温力学性能分析与优化. *东南大学学报(自然科学版)*, 2023, 53: 21–29]
- 77 Zhao X, Yan Y, Zhang J, et al. Analysis of multilayered carbon fiber winding of cryo-compressed hydrogen storage vessel. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 10934–10946
- 78 Li C, Qin Z, Li Y, et al. Investigation on mechanical behaviors under fatigue load of stacking sequences considering autofrettage process for highly reliable hydrogen storage vessel. *J Energy Storage*, 2024, 82: 110538
- 79 Blachut A, Wollmann T, Panek M, et al. Influence of fiber tension during filament winding on the mechanical properties of composite pressure

- vessels. [Composite Struct](#), 2023, 304: 116337
- 80 Wang X, Chen X. Autofrettage effects on strength and deformation of fiber reinforced pressure vessel. [Struct Eng Mech](#), 2007, 27: 277–292
- 81 Hastings L J, Plachta D W, Salerno L, et al. An overview of NASA efforts on zero boiloff storage of cryogenic propellants. [Cryogenics](#), 2001, 41: 833–839
- 82 Martin J J, Hastings L. Large-Scale Liquid Hydrogen Testing of Variable Density Multilayer Insulation with a Foam Substrate: NASA/TM-2001-211089. Technical Report, Huntsville: NASA Marshall Space Flight Center, 2001
- 83 Wang B, Wang H, Gao Y, et al. Theoretical analysis of entropy generation in multilayer insulations: a case study of performance optimization of variable density multilayer insulations for liquid hydrogen storage systems. [Int J Hydrogen Energy](#), 2024, 85: 175–190
- 84 Wang B, Huang Y H, Li P, et al. Optimization of variable density multilayer insulation for cryogenic application and experimental validation. [Cryogenics](#), 2016, 80: 154–163
- 85 Wu S, Li J, Ding P, et al. Calculation and analysis of optimal layer density for variable density multilayer insulation based on layer by layer model and Lockheed equation. [Cryogenics](#), 2023, 132: 103699
- 86 Kim B Y, Ahn H J, Ha M S, et al. Design analysis of the hinge support for the ITER vacuum vessel. [Fusion Eng Des](#), 2011, 86: 2003–2007
- 87 Wang S, Martinez J M, Schioler T, et al. Structural integrity analysis for manufacturing design of the ITER vacuum vessel gravity support. [Fusion Eng Des](#), 2018, 135: 228–233
- 88 Choi B, Yeo I, Lee J, et al. Pillar-supported vacuum insulation panel with multi-layered filler material. [Int J Heat Mass Transfer](#), 2016, 102: 902–910
- 89 Luo Y, Hu S P, Liu Y Z, et al. Fabrication and mechanical properties of three-dimensional enhanced TiAl/GH3536 hetero-honeycomb sandwich structure. [J Mater Res Tech](#), 2023, 26: 7490–7501
- 90 Xu W, Li Q, Huang M. Design and analysis of liquid hydrogen storage tank for high-altitude long-endurance remotely-operated aircraft. [Int J Hydrogen Energy](#), 2015, 40: 16578–16586
- 91 Pu L, Yu H, Dai M, et al. Research progress and application of high-pressure hydrogen and liquid hydrogen in storage and transportation (in Chinese). [Chin Sci Bull](#), 2022, 67: 2172–2191 [蒲亮, 余海帅, 代明昊, 等. 氢的高压与液化储运研究及应用进展. 科学通报, 2022, 67: 2172–2191]
- 92 Zhang L H, Ding X Q, Zhang X, et al. Research status and progress in hydrogen storage technologies (in Chinese). [Sino-Global Energy](#), 2024, 29: 17–27 [张林海, 丁学强, 张新, 等. 储氢技术研究现状及进展. 中外能源, 2024, 29: 17–27]
- 93 Jaramillo D E, Moreno-Blanco J, Aceves S M. Evaluation of cryo-compressed hydrogen for heavy-duty trucks. [Int J Hydrogen Energy](#), 2024, 87: 928–938
- 94 Barthélémy H. Hydrogen storage—Industrial perspectives. [Int J Hydrogen Energy](#), 2012, 37: 17364–17372
- 95 Moreno-Blanco J, Petitpas G, Espinosa-Loza F, et al. The storage performance of automotive cryo-compressed hydrogen vessels. [Int J Hydrogen Energy](#), 2019, 44: 16841–16851
- 96 Li K, Dong X, Wang H, et al. Study on the influence factors of gravimetric hydrogen storage density of type III cryo-compressed hydrogen storage vessel. [Int J Hydrogen Energy](#), 2024, 96: 680–691

Summary for “低温高压储氢气瓶研究进展”

Research progress on cryo-compressed hydrogen storage vessels

Kexin Li^{1,2}, Xueqiang Dong^{1,2*}, Haocheng Wang¹ & Maoqiong Gong^{1,2}

¹ Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: dxq@mail.ipc.ac.cn

Hydrogen energy is a crucial component of the energy system, but its low density and low boiling point characteristics make densification challenging, restricting its large-scale application. Cryo-compressed hydrogen storage is an innovative storage technology that offers significant advantages in hydrogen density, energy consumption, and cost. Due to the simultaneous low-temperature and high-pressure conditions, stable and reliable hydrogen storage tanks are essential for ensuring high-density and safe hydrogen storage.

This paper introduces the domestic and international development history of cryo-compressed hydrogen storage vessels, including the four generations of vessels developed by the Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) in the United States and theoretical and experimental studies conducted by various research teams in China. A comparison of the cost structures of cryo-compressed vessels, ambient-temperature high-pressure vessels, and liquid hydrogen vessels reveals that cryo-compressed vessels achieve a better balance between cost and performance. The review covers research progress in the materials and structural aspects of cryo-compressed vessels, including:

(1) Research on high-performance composite materials. Composites are composed of fibers and resin. The fibers bear most of the stress, while the resin binds the fibers and transfers the load. Under low-temperature conditions, the increase in the resin matrix strength and the compressive stress generated by the difference in thermal expansion coefficients between the fibers and resin enhances the strength of the composite material. However, when the difference in thermal expansion coefficients is too large, it can lead to material damage.

(2) Damage characteristics research. This section introduces the types of damage in hydrogen storage vessels, including damage to the composite material and damage between the composite material and the metal liner. It also discusses the applicable scenarios of commonly used damage detection techniques.

(3) Lightweight and high-strength structure research. The winding method of the composite layers affects the mechanical performance of the vessel, including factors such as the winding angle, ply sequence, winding tension, and autofrettage stress. Among these, the optimal winding angle should be designed based on the specific dimensions of the vessel; an alternating winding sequence is more beneficial to the mechanical properties; excessive winding tension leads to performance degradation; and autofrettage stress helps to increase the fatigue life of the liner.

(4) Efficient insulation technology. This section introduces common insulation methods and support structures. Currently, the mainstream insulation method for cryo-compressed hydrogen storage vessels is vacuum multi-layer insulation, which faces challenges such as high manufacturing costs and stringent sealing requirements. Future research could explore alternative insulation methods by considering a combination of insulation performance, cost, and vessel weight.

(5) High-density hydrogen storage performance research. Methods to improve gravimetric hydrogen storage density are introduced, such as reducing vessel mass, increasing volume, and selecting appropriate operating pressures.

Based on current technological advancements, future research priorities include: developing novel composite materials to enhance load-bearing capacity, uncovering the damage mechanisms of materials under temperature-pressure cyclic conditions and related influencing factors, establishing optimization methods for winding process parameters of cryo-compressed hydrogen storage vessels, advancing efficient insulation technologies, and optimizing hydrogen storage performance based on multi-factor synergistic effects.

hydrogen, cryo-compressed hydrogen storage, composite materials, mechanical properties, damage

doi: [10.1360/TB-2024-1229](https://doi.org/10.1360/TB-2024-1229)