

文章编号:0253-4339(2026)03-0036-07
doi:10.12465/issn.0253-4339.20251120002

低温技术

液氢罐箱用 MOFs 吸附材料真空维持性能研究

李欣怡^{1,2} 邹家豪^{2,3} 王浩任^{2,3} 潘权稳² 王 博² 甘智华^{2,3}

(1 浙江工业大学机械工程学院 杭州 310014; 2 浙大城市学院低温中心 杭州 310015;

3 浙江大学 全省制冷与低温技术重点实验室 杭州 310027)

摘 要 液氢罐箱因具有储氢密度高、系统成本低等优势在氢储运应用中展现出规模化储运潜力,但将液氢容器夹层长期维持在 10^{-2} Pa 级高真空环境仍面临挑战,其中氢气残余是导致真空失效的主要因素,亟需开发高性能低成本的氢吸附材料。本研究基于金属有机框架材料(MOFs)的多孔特性,采用 HKUST-1 作为新型氢吸附剂,系统研究其吸附特性及其在液氢罐箱(长 12 192 mm、宽 2 438 mm、高 2 591 mm,40 英尺)中的应用机制。结果表明:通过自主合成获得的具有 $1\,426\text{ m}^2/\text{g}$ 比表面积和双峰孔结构的 HKUST-1 展现出优异的物理吸附潜能,该材料在液氢温区具有可逆吸氢性能,且在极低压力区间仍保持有效吸附,兼具低温吸附与常温吸附双重功能。夹层真空动态模型结果表明:在夹层冷端使用少量制备的 HKUST-1 能同时减少低温吸附剂和常温吸附剂的用量,有效提高对残余氢的物理吸附并减缓极低真空下 H_2 分压力的上升速度。本研究为液氢储运装备的真空维持提供了新型材料解决方案,对液氢罐箱的安全设计和运维具有参考价值。

关键词 氢吸附剂;金属有机框架;吸附性能;真空多层绝热

中图分类号:TB61⁺1;O647.32

文献标识码:A

Vacuum Maintenance Performance of MOF Adsorbents for Liquid-Hydrogen Storage Tanks

Li Xinyi^{1,2} Zou Jiahao^{2,3} Wang Haoren^{2,3} Pan Quanwen² Wang Bo² Gan Zhihua^{2,3}

(1. School of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China; 2. Cryogenic Center, Hangzhou City University, Hangzhou, 310015, China; 3. Zhejiang Key Laboratory of Refrigeration and Cryogenic Technology, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China)

Abstract Liquid-hydrogen tank containers have received increasing attention for hydrogen storage and transportation applications owing to their high hydrogen storage density and relatively low system cost. However, maintaining a high vacuum environment of 10^{-2} Pa in the interlayer of liquid-hydrogen containers remains challenging, with residual hydrogen contributing significantly to vacuum failure. Thus, high-performance, low-cost hydrogen adsorption materials and their corresponding vacuum maintenance mechanisms must be developed urgently. In this study, the adsorption characteristics of HKUST-1—a metal-organic framework—and its application mechanism in 40-foot (length: 12 192 mm, width: 2 438 mm, height: 2 591 mm) liquid hydrogen tank containers were investigated. The results show that the self-synthesized HKUST-1, with a specific surface area of $1\,426\text{ m}^2/\text{g}$ and a bimodal pore structure, exhibited excellent physical adsorption potential. The material demonstrated reversible hydrogen adsorption in the liquid-hydrogen temperature range and maintained effective adsorption at extremely low pressures, thus serving dual functions for both cryogenic and ambient-temperature adsorption. Dynamic vacuum model results reveal that using a small amount of HKUST-1 at the cold end of the interlayer reduced the required amounts of both cryogenic and ambient-temperature adsorbents, thereby effectively enhancing the physical adsorption of residual hydrogen and retarding the increase of H_2 partial pressure under extreme vacuum conditions. This study provides a new material solution for vacuum maintenance in liquid-hydrogen storage and transportation equipment, as well as offers valuable insights into the safety design and operation of liquid-hydrogen tank containers.

Keywords hydrogen adsorbent; metal-organic framework; adsorption performance; vacuum multilayer insulation

在全球能源结构深度调整和碳中和目标日益迫切的背景下,氢能作为一种能量密度高、多功能且环境友好的能源载体,在替代化石燃料、缓解气候变化

以及推动可持续发展方面展示出巨大潜力^[1]。目前,氢气储存主要包括高压气态储氢、金属氢化物储氢以及低温液态储氢 3 种技术路线^[2]。液氢罐箱因具

有储氢密度高、系统成本低等优势在氢储运应用中展现出规模化储运潜力^[3]。当前深冷储罐普遍采用多层绝热材料(multilayer insulation, MLI),其导热系数低于 10^{-4} W/(m·K),实现最大限度地减小漏热^[4]。但液氢储罐的夹层真空度仍难以长期维持在 10^{-2} Pa 量级。有研究结果表明,储罐材料(如碳钢、不锈钢、铝箔及玻璃纤维纸)在使用过程中会持续放气,其中氢气占总放气量的 70%~80%^[5]。残余氢分子极易在夹层中累积,这是导致夹层真空破坏的主要因素。

目前,吸附法除氢是维持真空的主流技术之一,吸附剂的研究聚焦于 PdO^[6-7]、CuO/C^[8]、分子筛^[9]、Ag-Z^[10-11]等多种体系。陈叔平等^[12]研究表明在测试温度为 77 K、绝对压力为 10^{-2} Pa 工况下 PdO 的吸附量达 1 (Pa·L)/g, Ag₂O 和 PtO₂ 的吸附量达 0.1 (Pa·L)/g。He Y. X. 等^[13]研究了 Ag 分子筛和 PdO 在测试温度为 77 K、绝对压力为 10^{-2} ~ 10^{-1} Pa 工况下的吸氢性能,发现 Ag 分子筛在真空条件下性能更优异。N. Ikemoto 等^[9]在测试温度为 77 K 下研究了不同 A 型分子筛活化前后的吸氢性能,发现 5A 分子筛是更适宜的吸氢材料。现有吸附剂在低温条件下虽表现出一定的吸氢能力,但在低压乃至真空工况下仍面临吸附效率受限、热管理困难以及长期服役可靠性不足等挑战,难以满足工程系统中对安全性与经济性的双重要求。近年来,金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)因其规则可调的孔道结构、极高的比表面积以及在低温下的优异储氢能力而成为新一代候选吸附材料^[14-15]。其中, HKUST-1 在低温条件下表现出较高的氢吸附容量与良好的结构稳定性,但其在低压真空系统中的动态行为研究仍较有限^[16]。

本文基于 MOFs 的多孔特性,采用 HKUST-1 作为新型氢吸附剂,系统研究其吸附特性并采用吸附势理论探究其在低温下的吸附性能。研究新型氢吸附剂在液氢罐箱(长 12 192 mm、宽 2 438 mm、高 2 591 mm, 40 英尺)中的应用机制,并结合极低真空下 H₂ 分压对新型吸附剂使用方式的影响进行了评价和探究。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:三水硝酸铜(AR, ≥99.0%, 上海泰坦科技有限公司), 均苯二甲酸(RG, 99%, 上海泰坦科技有限公司), 去离子水(AR, 上海泰坦科技有限公司), N, N-二甲基甲酰胺(AR, ≥99.5%, 上海泰坦科技有限公司), 无水乙醇(GR, ≥99.8%, 上海泰坦科技有限

公司)。AR(analytical reagent)为分析纯; GR(guaranteed reagent)为优级纯。

仪器:电子天平 EL303(梅特勒-托利多仪器有限公司, 标称精度 1 mg), 分析天平 390-A(瑞士 Precisa 公司, 标称精度 0.1 mg), 磁力搅拌加热锅 SY-DF3-2A(上海尚普仪器设备有限公司), 水热反应釜 100 mL LC-KH-EP100(上海力辰仪器科技有限公司), 台式低速离心机 LDC-5(上海泰坦科技有限公司), 电热鼓风干燥箱 101-4QB(长葛市明途机械设备有限公司), 真空干燥箱 DZF-6210(上海精宏实验设备有限公司, 温度波动度 ±1 °C), 加热超声波清洗器 UC-10H(上海泰坦科技有限公司), 台式扫描电子显微镜 Phenom XL(Thermo Fisher Scientific 飞纳品牌), X 射线衍射仪 XRD-6100(日本岛津公司), 比表面积与孔隙分析仪 ASAP 2020 Plus(美国麦克仪器公司)。

1.2 HKUST-1 的制备、表征与实验测试

称取 2.42 g 硝酸铜三水合物($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于 30 mL 去离子水, 得到金属盐溶液。将 2.12 g 均苯三甲酸(BTC)溶于 15 mL N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和 15 mL 的无水乙醇混合溶液中, 得到配体溶液。缓慢滴加配体溶液至金属溶液中, 室温搅拌 15 min。所得混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬反应釜, 在 120 °C 烘箱中反应 16 h。反应后的悬浊液离心, 依次采用 DMF 和无水乙醇洗涤沉淀各 3 次, 冷冻干燥 16 h, 得到 HKUST-1 粉末。

对样品的微观形貌、物相结构、比表面积、孔隙特征进行系统表征。取少量 HKUST-1 粉末分散在无水乙醇中, 经超声处理后滴加在清洁硅片表面, 室温干燥后置于扫描电子显微镜中观察表面形貌与粒径分布。采用 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)对合成的 HKUST-1 进行物相分析, 扫描区间 $5^\circ \sim 80^\circ (2\theta)$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 步长为 0.02° 。通过实验谱图与标准模拟谱图对比判定样品晶体结构与相纯度。比表面积与孔隙结构测试前, 将 HKUST-1 样品在 120 °C 真空干燥箱中预处理 2 h 除去杂质; 取约 0.2 g 样品装入样品管, 在 120 °C 下真空脱气 12 h 去除残余气体与水分。脱气后, 将样品管连接分析端口, 装配等温夹套并配合液氮杜瓦进行实验。依据测试温度为 77 K 的 N₂ 吸脱附等温线, 采用 BET(Brunauer-Emmett-Teller)法计算比表面积, 计算选取相对压力区间为 0.05~0.30, 并以线性拟合相关系数作为有效性判据。孔径分布由吸附支段等温线采用 HK(Horvath-Kawazoe)方法和 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法进行计算, HK、BJH 方法分别用于微孔结构分析、介孔区孔径分布表征。

1.3 基于 Polanyi 吸附势理论的 HKUST-1 真空吸氢性能预测方法

为系统获取 HKUST-1 在低温条件下的氢吸附等温线,并满足高效低温容器设计与应用需求,本研究基于 HKUST-1 在 77.15、248.15、298.15 K 下的氢气吸附实验数据,引入 Polanyi 吸附势理论建立低温氢气吸附性能预测方法^[17]。通过将不同温度下的吸附等温线归一化为与温度无关的吸附特征曲线,进一步构建低温区氢气吸附量随吸附温度和吸附压力变化的预测方程,从而实现 HKUST-1 氢吸附等温线在低温区间的定量外推,为其在低温容器的应用研究提供理论依据。

Polanyi 吸附势理论认为固体表面存在吸附势能场,可用于描述吸附质气体在微孔吸附剂上的吸附平衡。不同温度下的吸附等温线按照吸附势和绝对吸附量(或吸附相体积)的关系可以归结为同一条特征曲线 $\alpha_{\text{abs}} = f(\varepsilon_p)$, 计算如下:

$$\varepsilon_p = RT \ln(p_s/p) \quad (1)$$

$$p_{s, \text{Reich}} = p_c \exp \left[\frac{T_b}{T_c} \frac{\ln(p_c/101325)}{1 - T_b/T_c} \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \right] \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{abs}} = \alpha_{\text{exc}} / (1 - \rho_g/\rho_{\text{ad}}) \quad (3)$$

$$\rho_{\text{ad, Ozawa}} = \rho_b \exp[-0.0025(T - T_b)] \quad (4)$$

式中: ε_p 为吸附势, J/mol; R 为通用气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; p_s 为气体饱和和蒸气压力, Pa; p 为平衡压力, Pa; $p_{s, \text{Reich}}$ 为采用 Reich 方法计算的虚拟饱和蒸气压力, 用于气体不能液化的超临界温度, Pa; p_c 为临界压力, Pa; T_c 为临界温度, K; T_b 、 ρ_b 分别为标准大气压下的沸点温度(K)和对应的液体密度(kg/m³); α_{abs} 、 α_{exc} 分别为绝对吸附量(吸附势模型中的吸附量)和过剩吸附量(实验所测的平衡吸附量), cm³/g(STP, standard temperature and pressure, 标准温度与压力); ρ_g 、 ρ_{ad} 分别为气体密度和吸附相密度(液体密度), kg/m³; $\rho_{\text{ad, Ozawa}}$ 为采用 Ozawa 方法计算的吸附相密度, kg/m³, 用于气体不能液化的超临界温度。

1.4 液氢罐箱真空夹层吸附动态模型的建立

在前述吸氢性能预测方法的基础上,参考前期研究所建立的夹层真空动态模型,采用相同的理论框架与计算方法对新型储罐真空夹层吸附剂的动态行为进行分析^[18]。在模型计算中,将自主制备的 HKUST-1 引入液氢罐箱进行应用模拟,并结合其低温吸氢特性及夹层真空维持规律,评估 HKUST-1 作为夹层新型吸附剂的应用潜力。

在模型设定中,假设 HKUST-1 放置在真空夹层

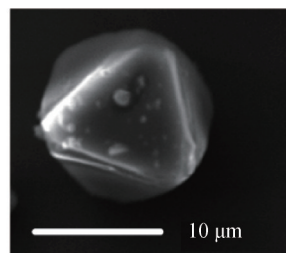
的低温侧,靠近储罐内罐外壁位置。在低温条件下,其对氢气的吸附过程视为可逆吸附,而在常温条件下,考虑到吸附-解吸的滞后性及材料特性,模型中假设存在一定比例的不可逆吸附(计算中假设不可逆吸附的部分为 20%,该取值基于吸氢等温线测试结果分析并采用工程保守值)。为对比研究 HKUST-1 的替代效果,采用 5 g 的 HKUST-1 替代原有的全部常温吸附剂(200 g)并减少 2 kg 低温吸附剂(原 10 kg)的用量。

2 结果与分析

2.1 HKUST-1 表征

图 1 所示为 HKUST-1 的表征。其中图 1(a)为 HKUST-1 的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像。样品呈正八面体晶粒,表面相对光滑且界面平整,平均粒径约为 10 μm。该形貌与文献[19]报道一致,成核与长大过程受控,结晶质量良好,说明实验成功制备了 HKUST-1。图 1(b)为实测 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱图与模拟谱图对比。所合成材料的 XRD 谱图与模拟谱图吻合较好,其主要特征衍射峰出现在 2θ 为 5.8°、6.7°、9.5°、11.7° 等处,说明所合成的样品为 HKUST-1。样品 XRD 谱图无明显杂峰,说明合成的样品相纯且结晶性高。

HKUST-1 的 N₂ 吸脱附等温线如图 1(c)所示。液氮温度下, HKUST-1 表现出优异的 N₂ 吸附性能,在极低相对压力下即显示明显吸附量,当相对压力为 1 时,吸附量为 413 cm³/g(STP)。依据布鲁诺尔-迪明-迪明-泰勒等温线分类法(Brunauer-Deming-Deming-Teller, BDDT),该曲线属于典型的 I 型等温线,材料以微孔为主,吸附量主要受微孔容积控制。在低相对压力区域吸附曲线迅速上升,由于微孔内孔壁吸附势能的叠加增强固-气相相互作用,出现显著的微孔填充效应。吸附与脱附曲线基本重合,说明其对 N₂ 的吸附过程可逆,属于典型的物理吸附行为。



(a) HKUST-1 的 SEM 微观形貌

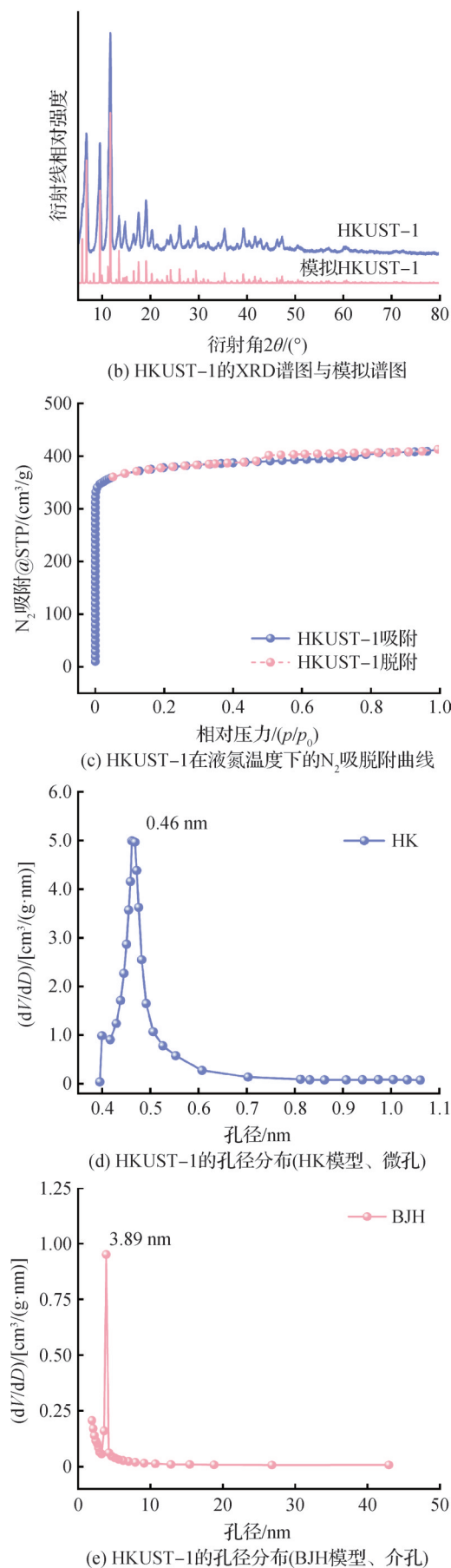


图 1 HKUST-1 的表征

Fig.1 Characterization of HKUST-1

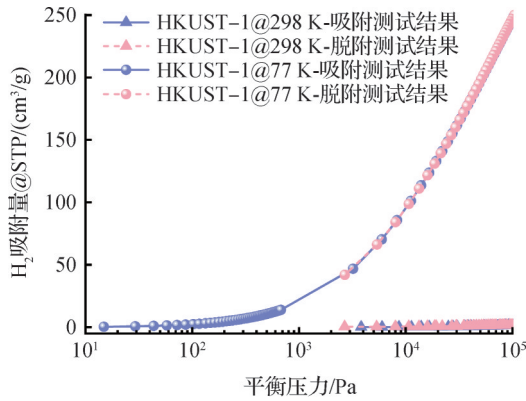
通过进一步对等温线进行分析,得到 HKUST-1 的 BET 比表面积为 $1\,426\text{ m}^2/\text{g}$, Langmuir 比表面积为 $1\,749\text{ m}^2/\text{g}$ 。样品总孔容为 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$,其中微孔孔容为 $0.57\text{ cm}^3/\text{g}$,证明材料由微孔主导。其呈现典型的双峰孔径分布,基于 HK 模型的微孔峰(图 1(d))对应 HKUST-1 晶体固有孔道,基于 BJH 模型的介孔峰(图 1(e))则来自晶粒堆叠孔隙。在氢气吸附过程中,二者发挥协同作用。微孔为氢气提供主要的吸附位点,而介孔有助于改善扩散与传质过程提高微孔利用率。

2.2 HKUST-1 的真空吸氢性能分析

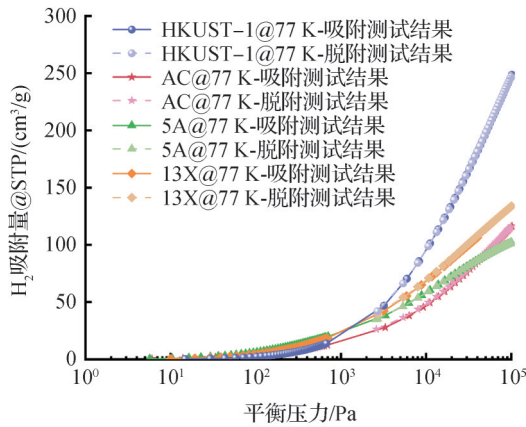
图 2 所示为 HKUST-1 的氢气吸附性能。其中图 2(a)所示为 HKUST-1 在真空夹层热端(298 K)与冷端(77 K)下的氢吸附性能,298 K 时, HKUST-1 的吸氢量较低,随平衡压力升高缓慢增加。吸脱附曲线不重合,表明过程存在回滞现象,吸附剂可实现部分氢气去除。77 K 时, HKUST-1 的整体吸氢量较高,随平衡压力升高吸附量迅速增加。在平衡压力达到 10^5 Pa 时,吸附剂的累计氢吸附量约为 $101\text{ cm}^3/\text{g}$ (STP)。吸脱附曲线完全重合,说明该过程属于可逆的物理吸附。对比 2 种温度下材料的氢吸附等温线,在真空压力区间 HKUST-1@77 K 的吸氢量较 HKUST-1@298 K 高约 2 个数量级,即使在低压下也具有显著的吸附能力,表明其低温性能优异。此外,随着吸附温度升高,吸附过程由物理吸附逐渐转变为化学吸附,此时将出现部分的不可逆吸附现象。

为突出 HKUST-1 在低温除氢应用中的性能优势,将其在 77 K 下的氢气吸附性能与常用吸氢剂进行对比,如图 2(b)所示。当平衡压力达到 10^5 Pa 时其累积氢吸附量约为活性炭的 2.14 倍、5A 分子筛的 2.44 倍、13X 分子筛的 1.86 倍,表现出对氢气更高的亲和性。在相同测试压力范围内, HKUST-1 氢吸附曲线的上升趋势也明显高于活性炭和分子筛,表明其具有更强的整体除氢潜力。

图 3 所示为 HKUST-1 的低温氢气吸附性能预测。其中图 3(a)所示为利用 77、248、298 K 吸附温度下的实验数据计算得到的 α_{abs} 与 ε_p 的对应关系,并通过非线性拟合方式得到了氢气在 HKUST-1 上的吸附特征曲线及方程。采用衰减型指数函数进行拟合,拟合曲线调整后的回归系数(R^2)大于 0.99,验证了结果的可靠性。基于前述获得的吸附特征曲线,对 HKUST-1 在 77 K 下的氢气吸附等温线进行预测,并将预测结果与实验测定值进行对比,如图 3(b)所示。结果表明,利用 Polanyi 吸附势理论建立的特征曲线能够在低真空区($10\sim 10^5\text{ Pa}$)内较准确地反映 HKUST-1 在低温下的氢吸附行为。在 $0.1\sim 10\text{ Pa}$ 时,



(a) HKUST-1在不同温度下的H₂吸附脱附曲线



(b) HKUST-1与常见吸附剂的H₂吸附脱附曲线对比

图 2 HKUST-1 的氢气吸附性能

Fig.2 Hydrogen adsorption behavior of HKUST-1

预测值相比实验值偏高,主要原因是构建吸附特征曲线时,纳入的不同温度下的吸附数据不足;且在 77.15~248.15 K 温区内,低于 1 000 Pa 的实验数据密度不足,导致吸附势函数拟合出现偏差。虽然存在低压区误差,但模型在整体液氢温区的预测仍在可靠范围内,表明吸附特征曲线仍具备作为除氢材料吸附行为预测工具的有效性。

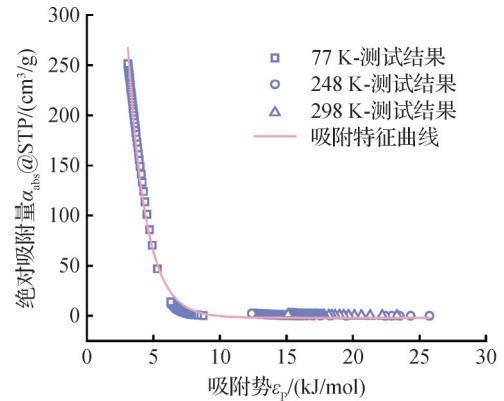
使用上述吸附特征曲线预测液氢温区活性炭的氢吸附等温线,计算得到的吸附方程如式(5)、式(6)所示。

$$\alpha = \left[-1.9344 + 2.586e^{\left(p_0/p \right)^{-8.314771363}} \right] \cdot \left[1 - (0.002p/8.314T)/\rho_{ad} \right], T \leq T_c \quad (5)$$

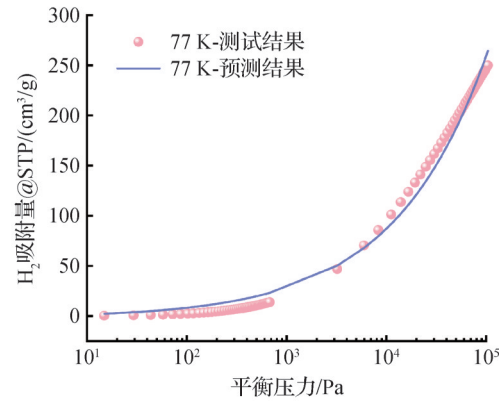
$$\alpha = \left[-1.9344 + 2.586e^{\left(p_0, \text{Rice}/p \right)^{-8.314771363}} \right] \cdot$$

$$\left[1 - (0.002p/8.314T)/(\rho_b e^{-0.0025(T-T_b)}) \right], T > T_c \quad (6)$$

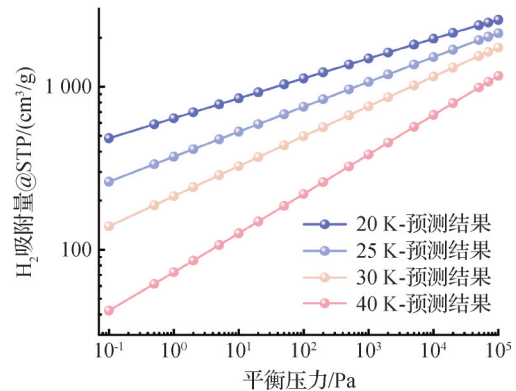
氢吸附等温线预测结果如图 3(c)所示。由图 3(c)可知,在液氢温区内 HKUST-1 具有优异的低温吸氢能力。随着平衡压力的升高,氢气吸附量迅速增加,在平衡压力为 10⁵ Pa 时,吸附量可达 1 166~2 572 cm³/g (STP)。当吸附温度由 40 K 降至 20 K 时,材料的吸氢性能进一步提升,尤其在低真空下(0.1、1、100 Pa),20 K 时的氢吸附量分别为 483、641、



(a) 氢气在 HKUST-1 上的吸附特征曲线



(b) 77 K 下吸附势理论预测与测试结果对比



(c) 液氢温区 HKUST-1 氢吸附等温线预测结果

图 3 HKUST-1 的低温氢气吸附性能预测

Fig.3 Predicted cryogenic hydrogen adsorption performance of HKUST-1

1 125 cm³/g (STP),远高于高温区表现。低温环境显著增强了氢分子与活性炭表面的范德华力相互作用,促进微孔内的高密度气体填充。该预测结果验证了吸附势理论在真空夹层氢吸附剂材料设计中的适用性。

2.3 HKUST-1 的应用效果

图 4 所示为夹层真空压力计算结果。由图 4(a)可知,在使用 HKUST-1 进行吸附剂替代后,液氢罐箱夹层的真空压力变化趋势与仅使用低温吸附剂时基本一致(表现为连续上升),但上升速度明显放缓。这表明新型吸附剂主要以物理吸附为主,增强了对

残余氢气的去除能力。同时,该吸附剂在常温下的氢吸附量显著低于其在低温下的氢吸附量。

使用 HKUST-1 替代部分吸附剂后,液氢罐箱夹层的真空压力在首次冷态时为 3×10^{-6} Pa,运行 20 000 h 后压力上升至约 0.3 Pa,已无法满足真空要求。结果表明, HKUST-1 在初期能有效增强对残余氢的物理吸附,提高冷态真空性能。由图 4(b)可知, N_2 分压略升, H_2 分压在首次冷态结束时为 6.95×10^{-5} Pa, 20 000 h 后其低温吸氢性能优异,且可显著减少低温与常温吸附剂用量。结合其较大的气体吸附容量和低再生温度(约 100 $^{\circ}\text{C}$), HKUST-1 有望在工程应用中作为辅助型吸附剂,用于减少传统低温与常温吸附剂用量,显示出良好的工程应用潜力。

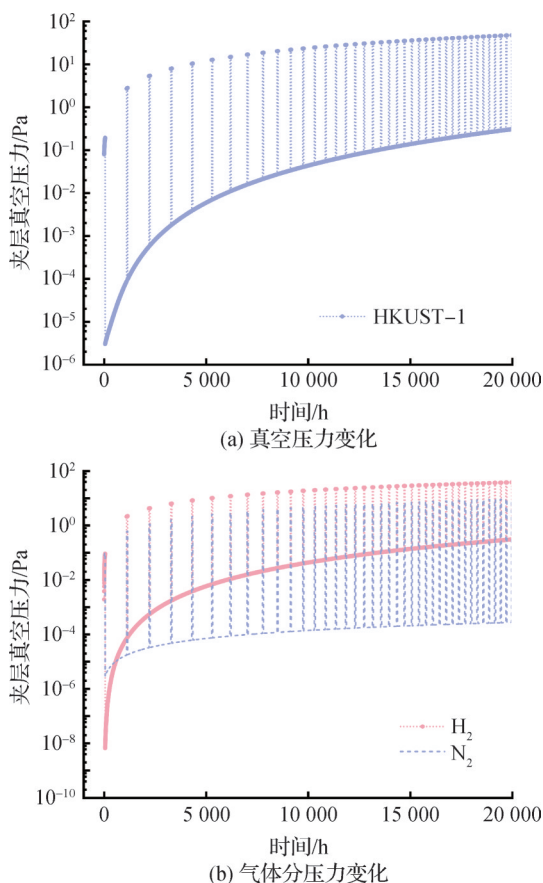


图 4 夹层真空压力计算结果
Fig.4 Results of interlayer vacuum pressure calculation

3 结论

本文基于 MOFs 的多孔特性,采用 HKUST-1 作为新型氢吸附剂,系统研究其吸附特性及其在液氢罐箱(长 12 192 mm、宽 2 438 mm、高 2 591 mm,40 英尺)中的应用机制,得到结论如下:

1) HKUST-1 在真空压力区间内的低温吸氢性能显著增强,其在 77 K 下的吸氢量较 298 K 高约 2 个数

量级,在极低压力条件下仍具有较强的吸附能力,表明其低温物理吸附潜能优异。

2) 在 0.1 Pa 的极低压力下, HKUST-1 在 20、25 K 时的氢吸附量分别为 483、261 $\text{cm}^3/\text{g}(\text{STP})$,体现其在液氢温区的高效储氢性能。

3) 夹层真空动态模型计算结果表明,采用少量 HKUST-1 替代原有吸附剂后,液氢罐箱夹层的真空压力在首次冷态时为 3×10^{-6} Pa,显著提高对残余氢的物理吸附效果,并减少低温与常温吸附剂的用量。

本文受浙江省自然科学基金白马湖实验室区域创新发展联合基金项目(LBMHY24E060009)资助。(The project was supported by the Baima Lake Laboratory Joint Funds of Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (No. LBMHY24E060009).)

参考文献

- [1] OSHIRO K, FUJIMORI S. Limited impact of hydrogen co-firing on prolonging fossil-based power generation under low emissions scenarios [J]. Nature Communications, 2024, 15: 1778.
- [2] 杨浩楠,殷靓,巨永林.大型液氢储罐绝热结构发展现状及面临挑战[J].制冷学报,2025,46(3):57-66. (YANG Haonan, YIN Liang, JU Yonglin. Development status and challenges of thermal insulation in large liquid hydrogen storage tanks [J]. Journal of Refrigeration, 2025, 46(3): 57-66.)
- [3] KIM J, PARK H, JUNG W, et al. Operation scenario-based design methodology for large-scale storage systems of liquid hydrogen import terminal [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(80): 40262-40277.
- [4] FESMIRE J E, JOHNSON W L. Cylindrical cryogenic calorimeter testing of six types of multilayer insulation systems[J]. Cryogenics, 2018, 89: 58-75.
- [5] DELLA PORTA P. Gas problem and gettering in sealed-off vacuum devices[J]. Vacuum, 1996, 47(6/7/8): 771-777.
- [6] CHEN Shujun, LI Xiangdong, WANG Rongshun, et al. Experimental investigation on hydrogen adsorption performance of composite adsorbent in the tank with high vacuum multilayer insulation[J]. Vacuum, 2009, 83(9): 1184-1190.
- [7] CHEN Shujun, WANG Rongshun, LI Xiangdong. Experimental investigation and theoretical analysis on measurement of hydrogen adsorption in vacuum system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(9): 4347-4353.
- [8] WANG Jian, ZHAN Ying, WEI Wei, et al. A new cost

- effective composite getter for application in high-vacuum-multilayer-insulation tank [J]. *Vacuum*, 2016, 131: 44–50.
- [9] IKEMOTO N, KAWAKAMI T, YONEHARA K, et al. Adsorption of hydrogen and deuterium on a-type zeolites at 77 K after various heat treatments [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2020, 158: 111701.
- [10] YU Yang, ZHU Ming, HUANG Qianghua, et al. Sorption properties of novel-fashioned low-cost hydrogen getters in a high-vacuum-multilayer insulation structure [J]. *Vacuum*, 2021, 192: 110452.
- [11] YU Yang, ZHU Ming, XIE Fushou, et al. Experimental investigation on sorption performance of new high-efficiency, inexpensive H₂ getters in high-vacuum, variable density-multilayer insulated hydrogen storage equipment [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(49): 18761–18774.
- [12] 陈叔平, 白彪坤, 成永军, 等. 真空条件下氧化铂吸氢特性与微观结构研究 [J]. *低温工程*, 2020(6): 26–32. (CHEN Shuping, BAI Biaokun, CHENG Yongjun, et al. Experimental study on hydrogen absorption characteristics and microstructure of platinum oxide under vacuum [J]. *Cryogenics*, 2020(6): 26–32.)
- [13] HE Y X, LIU L, PAN Q W, et al. Performance characterization and comparison study of silver molecular sieve hydrogen adsorbents in liquid hydrogen vessels [J]. *Vacuum*, 2024, 221: 112917.
- [14] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2010, 329 (5990): 424–428.
- [15] OH H, DAN L P, BLANITA G, et al. Experimental assessment of physical upper limit for hydrogen storage capacity at 20 K in densified MIL-101 monoliths [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(6): 2648–2651.
- [16] TIAN T, ZENG Z X, VULPE D, et al. A sol-gel monolithic metal-organic framework with enhanced methane uptake [J]. *Nature Materials*, 2018, 17(2): 174–179.
- [17] TÓTH J. Adsorption: theory, modeling, and analysis [M]. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [18] LI Xinyi, LIU Lei, HE Yuanxin, et al. Cost-effective novel MIL-101 (Cr) hydrogen adsorbents: from adsorption potential theory to vacuum maintenance in liquid hydrogen storage tanks [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 176: 151446.
- [19] ZELENKA T, BALÁŽ M, FÉROVÁ M, et al. The influence of HKUST-1 and MOF-76 hand grinding/mechanical activation on stability, particle size, textural properties and carbon dioxide sorption [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 15386.

通信作者简介

潘权稳,男,副教授,浙大城市学院低温中心,18516031189, E-mail: panqw@hzcu.edu.cn。研究方向:吸附式制冷/空气取水,直接空气碳捕集,低温吸附。

About the corresponding author

Pan Quanwen, male, associate professor, Cryogenic Center, Hangzhou City University, 86–18516031189, E-mail: panqw@hzcu.edu.cn. Research fields: adsorption refrigeration/atmospheric water harvesting, CO₂ direct air capture, cryogenic adsorption.