

主要学术成就、科技成果及创新点：

本人从事氢能研究近 8 年，在新型储氢材料的开发、尤其是储氢材料的规模化制备和中小型规模储氢系统搭建方面具有长期的知识积累和丰富的研究经验。先后在 *Adv. Energy Mater.*, *J. Mater. Chem. A*, *Chem. Comm.*, *ChemSusChem* 等国际期刊上发表论文 30 余篇，其中作为通讯联系人在 *Chem. Comm.*, *ChemSusChem*, *Chem. Eur. J*, *J. Phys. Chem. C*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 上发表论文 6 篇。在国际会议上做口头报告 8 次，其中邀请报告 3 次。申请中国专利 2 项，已授权 1 项。成功申请德国 DESY 同步电子加速器研究中心同步辐射源 X-射线衍射实验 2 次。全权负责组织召开“氢”出于蓝·2013 全国博士生学术论坛，会议获得圆满成功，所在的研究集体亦荣获“2013 年度大连市青年文明号”的荣誉称号。受邀为《*Phys. Chem. Chem. Phys.*》，《*Dalton Trans.*》，《*Int. J. Hydrogen Energy*》等杂志的审稿人。部分代表性工作总结如下：

1. 储氢材料的设计研发与优化

1.1) 采用动力学研究方法，阐明了金属氨基化合物-金属氢化物复合体系脱氢过程中固-固反应机理及氨中间体机理共存(*J. Phys. Chem. C* 2014)。在诠释机理的基础上，利用 LiBH_4 稳定 LiNH_2 ，改善了 $6\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}9\text{LiH}$ 体系的热力学性能，使该体系的理论脱氢温度由~ 90 °C 降低至~ 60 °C (专利号 CN104649223B; *J. Mater. Chem. A* 2014)。热力学改善后的 $6\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}9\text{LiH-LiBH}_4$ (LMBNH)，其实际操作温度仍高于 140 °C。引入 $\text{YCl}_3\text{-Li}_3\text{N}$ 双掺杂剂，该体系的吸氢温度降至 90 °C 以下；操作温度提升至 170 °C，体系中 80%的氢可在 3 分钟内吸完，加氢时间基本满足美国 DOE 的要求(*Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017)。以商业化耐高温(≥ 250 °C)高分子聚合物 TPX 为矩阵，可使 LMBNH 稳定暴露于空气中长达 12 小时，为进一步推进 LMBNH 体系的实际应用提供了可行性(已投稿)。

1.2) 新型金属氨基储氢材料的开发

首次采用机械球磨方法简单、安全、大规模的制备了含 Zn 和 Mn 的钾基三元过渡金属氨基化合物(*Chem. Comm.*, 2016, 52, 5100)，而传统的氨热合成法方合成三元过渡金属氨基化合物，则需要高温 >400 °C、高压 > 600 bar、长的反应时间 > 7 天，并且只能得到几百毫克的样品。储氢性能研究表明，钾/铷基三元过渡金属氨基化合物与氢化锂复合之后具有优异的吸氢性能，均能在 1 分钟左右完成吸氢

(ChemSusChem, 2015, 22 (8), 3777); 详细的机理研究发现其快速吸氢动力学性能, 来源于三元过渡金属氨基化合物与 LiH 之间相互作用所形成的钾基三元过渡金属氢化物 K_3ZnH_5 (J. Phys. Chem. C 2017, 121 (3), 1546); 部分三元过渡金属氨基化合物除表现出优异的储氢性能外, 还可被用作为催化剂前驱体用来合成氨, 也可以用来制备过渡金属氮化物 (Chem. Eur. J. 2017, 23 (41), 9766)。

2. 材料的规模化合成及储氢系统的设计和搭建

目前 $Mg(NH_2)_2$ 没有在市场上商用化, 且只有为数不多的几个课题组有能力合成高纯度实验室级别 (克级) 的 $Mg(NH_2)_2$, 并且大部分是以 MgH_2 为原料。商业 MgH_2 的价格高昂, 如 Alfa 的报价约为 20 RMB/克。因此, 规模化制备廉价 $Mg(NH_2)_2$ 是限制 $Mg(NH_2)_2$ - $nLiH$ (LMNH) 体系实际应用的重要因素之一。基于前期的研究经验和知识累积, 本人提出了一锅法合成 LMNH 体系 (专利申请号 CN105776132A)。以此专利为基础, 并结合德国赫姆霍兹材料研究所在规模化制备金属氢化物的优势, 本人利用工业废镁合金合成了公斤级的 MgH_2 和 LMNH 体系。并对合成的 LMNH 体系进行储氢系统搭建。目前, 第一代 LMNH 系统已顺利运行; 第二代 LMNH 系统正在搭建中。基于 $6Mg(NH_2)_2$ - $9LiH$ - $LiBH_4$ (LMBNH) 体系的优异性能, 德国大众汽车公司欲投资 400 万欧元, 联合所在课题组搭建 LMBNH 基的车载储氢系统 (本人作为主要参与者, 负责材料的优化及合成)。

3. 原位及高压反应装置

为更好了解金属氨基化合物-金属氢化物复合体系的反应机理及传质传热问题, 借鉴本组在研究 $NaAlH_4$ 系统上积累的丰富经验, 本人主导设计和改进了同步辐射 X-射线衍射原位反应池, 该反应池为研究吸脱氢过程中储氢材料的相变提供了便利条件 (J. Phys. Chem. C 2017)。同时也参与搭建了 $LiBH_4$ - $2MgH_2$ 体系的原位中子衍射反应池。目前, 商业燃料电池车上搭载的主要是 700 bar 的高压储氢罐。高压储氢罐内置金属氢化物能大幅提高罐体体积储氢密度, 然而相关金属氢化物在高压下的储氢数据鲜有报导。为解决此难点, 在欧盟 HYSORE 项目的资助下, 本人协助搭建了首台压力高达 3000 bar 的 Sieverts 系统。

主要论著目录:

- (1. 论文作者、题目、期刊名称、年份、卷期、页、总引次数、他引次数、期刊影响因子;
2. 著作: 著者、书名、出版社、年份)

目录列表最后请注明论文总引次数、他引次数、期刊影响因子的查询截止时间和查询数据库。

- [1] **H. Cao**,* W. Zhang, C. Pistidda, J. Puzkiel, C. Milanese, A. Santoru, F. Karimi, M.V.C. Riglos, G. Gizer, E. Welter, Kinetic alteration of the $6\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}9\text{LiH-LiBH}_4$ system by co-adding YCl_3 and Li_3N , *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 32105-32115. 总引 1 次, 他引 1 次, 影响因子 4. 123.
- [2] **H. Cao**,* H. Wang, C. Pistidda, C. Milanese, W. Zhang, A.-L. Chaudhary, A. Santoru, S. Garroni, J. Bednarcik, H.-P. Liermann, The effect of $\text{Sr}(\text{OH})_2$ on the hydrogen storage properties of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-}2\text{LiH}$ system, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 8457-8464. 总引 5 次, 他引 4 次, 影响因子 4. 123.
- [3] **H. Cao**,* C. Pistidda, T.M. Richter, A. Santoru, C. Milanese, S. Garroni, J. Bednarcik, A.-L. Chaudhary, G.k. Gizer, H.-P. Liermann, In situ X-ray diffraction studies on the de/rehydrogenation processes of the $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{NH}_2)_4]\text{-}8\text{LiH}$ system, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 1546-1551. 总引 4 次, 他引 3 次, 影响因子 4. 536.
- [4] **H. Cao**,* J. Guo, F. Chang, C. Pistidda, W. Zhou, X. Zhang, A. Santoru, H. Wu,* N. Schnell, R. Niewa, Transition and Alkali Metal Complex Ternary Amides for Ammonia Synthesis and Decomposition, *Chemistry-A European Journal* **2017**, *23*, 9766-9771. 总引 2 次, 他引 2 次, 影响因子 5. 317.
- [5] **H. Cao**,* A. Santoru, C. Pistidda, T.M. Richter, A.-L. Chaudhary, G. Gizer, R. Niewa, P. Chen, T. Klassen, M. Dornheim, New synthesis route for ternary transition metal amides as well as ultrafast amide-hydride hydrogen storage materials, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 5100-5103. 总引 4 次, 他引 2 次, 影响因子 6. 319.
- [6] **H. Cao**,* T.M. Richter, C. Pistidda, A.L. Chaudhary, A. Santoru, G. Gizer, R. Niewa, P. Chen, T. Klassen, M. Dornheim, Ternary Amides Containing Transition Metals for Hydrogen Storage: A Case Study with Alkali Metal Amidozincates, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3777-3782. 总引 4 次, 他引 2 次, 影响因子 7. 226.
- [7] **H. Cao**, G. Wu, Y. Zhang, Z. Xiong, J. Qiu, P. Chen,* Effective thermodynamic alteration to $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ system: achieving near ambient-temperature hydrogen storage, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 15816-15822. 总引 19 次, 他引 17 次, 影响因子 8. 867.
- [8] **H. Cao**, J. Wang, Y. Chua, H. Wang, G. Wu, Z. Xiong, J. Qiu, P. Chen,* NH_3 mediated or ion migration reaction: the case study on halide-amide system, *The Journal of Physical Chemistry C*

2014, *118*, 2344-2349. 总引 14 次, 他引 10 次, 影响因子 4. 536.

[9] **H. Cao**, H. Wang, T. He, G.T. Wu, Z.T. Xiong, J.S. Qiu, P. Chen,* Improved kinetics of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ system by addition of lithium halides, *Rsc Advances* **2014**, *4*, 32555-32561. 总引 14 次, 他引 12 次, 影响因子 3. 108.

[10] **H. Cao**, Y. Zhang, J. Wang, Z. Xiong, G. Wu, J. Qiu, P. Chen,* Effects of Al-based additives on the hydrogen storage performance of the $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ system, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 5524-5531. 总引 21 次, 他引 16 次, 影响因子 4.029.

[11] **H. Cao**, Y. Chua, Y. Zhang, Z. Xiong, G. Wu, J. Qiu, P. Chen,* Releasing 9.6 wt% of H_2 from $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-3LiH-NH}_3\text{BH}_3$ through mechanochemical reaction, *International journal of hydrogen energy* **2013**, *38*, 10446-10452. 总引 4 次, 他引 3 次, 影响因子 3.582.

[12] **H. Cao**, Y. Zhang, J. Wang, Z. Xiong, G. Wu, P. Chen,* Materials design and modification on amide-based composites for hydrogen storage, *Progress in Natural Science: Materials International* **2012**, *22*, 550-560. 总引 19 次, 他引 13 次, 影响因子 2. 038.

[13] H. Wang,† **H. Cao**,† W. Zhang, J. Chen, H. Wu, C. Pistidda, X. Ju, W. Zhou, G. Wu, M. Etter, T. Klassen M. Dornheim, P. Chen,* $\text{Li}_2\text{NH-LiBH}_4$: a Complex Hydride with Near Ambient Hydrogen Adsorption and Fast Lithium Ion Conduction, *Chemistry-A European Journal* **2018**, *24*, 1342-1347. (共同一作) 总引 0 次, 他引 0 次, 影响因子 5. 317.

[14] **H. Cao**, G. Lei,* L. Wang, S. Hu, T. Zhang, Metal-Organic Complex Electron-Transporting Materials, *Progress in Chemistry*, 2010, *22*(8): 1575-1582 总引 0 次, 他引 0 次, 影响因子 0.953.

[15] H. Wang, **H. Cao**, C. Pistidda, S. Garroni, G. Wu, T. Klassen, M. Dornheim, P. Chen,* Effects of Stoichiometry on the H_2 -Storage Properties of $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH-LiBH}_4$ Tri - Component Systems, *Chemistry-An Asian Journal* **2018**, *12*, 1758-1764. 总引 1 次, 他引 0 次, 影响因子 4. 083.

[16] H. Wang, G. Wu, **H. Cao**, C. Pistidda, A.L. Chaudhary, S. Garroni, M. Dornheim, P. Chen,* Near Ambient Condition Hydrogen Storage in a Synergized Tricomponent Hydride System, *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*, 1602456. 总引 3 次, 他引 2 次, 影响因子 16. 721.

[17] H. Wang, **H. Cao**, G. Wu, T. He, P. Chen,* The improved Hydrogen Storage Performances of the Multi-Component Composite: $2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-3LiH-LiBH}_4$, *Energies* **2015**, *8*, 6898-6909. 总引 9 次, 他引 6 次, 影响因子 2.262.

[18] Y. Zhang, Z. Xiong, **H. Cao**, G. Wu, P. Chen,* The enhanced hydrogen storage performance of (Mg-B-N-H)-doped $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-2LiH}$ system, *International journal of hydrogen energy* **2014**, *39*, 1710-1718. 总引 13 次, 他引 12 次, 影响因子 3.582.

论文总引 162 次, 他引 111 次, Web of Science 数据库, 查询更新时间 2018 年 6 月 13 日

主持(参与)科研项目及申请专利:

(项目来源、项目名称、经费、个人在其中的作用)

- 1) 国家杰出青年基金, 储氢材料研究, 300 万, 储氢材料的性能测试, 参与
- 2) 973 子课题, 新型大容量储氢材料的关键基础科学问题研究, 250 万, 储氢材料的制备及性能测试, 参与
- 3) 国家面上基金, 钾催化氨基镁-氢化锂体系储氢性能研究, 80 万, 储氢材料的制备及性能测试, 参与
- 4) 中国科学院对外重点合作项目, 低温可逆复合氢化物可逆储氢材料的合成, 结构及性能研究, 90 万, 储氢材料的制备及性能测试, 参与
- 5) Federal Ministry of Education and Research of Germany (BMBF), Hydride & Polymer Foils: Efficient H₂ storage by means of novel hierarchical porous shell structures embedded light metal hydrides, 100 million euro, Participating.
- 5) Volkswagen-Helmholtz Association project, HybridH₂, tank development of complex hydrides system for on-board application, 400 million euro, Participating.

获科技奖情况：

（项目名称、奖项、获奖时间、本人在其中的作用及排名、获奖总人数）

无

获各类荣誉奖情况：

无