



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文评阅书

论文题目 高比能量高比功率锂硫电池正极材料设

与构效关系研究

作者姓名 于 滢

学位类别 工学博士

学科（专业） 化学工程

研究所（院系） 中国科学院大连化学物理研究所

中国科学院大学制

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	15
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	37
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	14
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	9
总体评价			总分	93

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 89 分为良好；大于等于 60 分小于 74 分为一般；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目：高比能量高比功率锂硫电池正极材料设计与构效关系研究

作者姓名：于 滢

于滢同学的博士学位论文针对锂硫电池中存在着的硫负载量低，正极活性材料容易开裂，脱落，多硫化物穿梭严重和循环稳定性差的问题，通过合理的结构设计和修饰来改善电极的离子/电子的传质和固硫能力，从而用来提高锂硫电池的的能量密度和功率密度。取得了一系列的研究成果：

- （1） 发展了冷冻干燥的工艺制备出垂直阵列结构的多孔薄层电极，增强了电极的离子扩散速率和硫载量，提高了锂硫电池的循环可逆比容量和循环寿命。
- （2） 提出了一种 NVO 团簇策略来提高电极的固硫能力，确定了多硫化物与 NVO 团簇的结合位点，显著提高了锂硫电池的比容量和循环稳定性。
- （3） 采用水蒸汽诱导转化的策略制备了三维多孔电极，构建了三维的导电网络，极大增强了硫正极的载硫能力，大幅度的改善了锂硫电池的电化学性能。
- （4） 发展了化学镀的方法制备出三维自支撑的多孔电极，发现了 Co 与硫之间存在强相互作用，从而抑制了多硫化物穿梭效应，提高了锂硫电池的循环性能。

该论文选题对于基础物性研究和实际应用都具有重要的科学意义。作者对本领域有较为全面的理解认识，同时具备较为熟练的实验技能。能够抓住科学问题的关键所在，并通过合理的实验设计解决问题，取得较为有价值的科学结论。该论文写作规范、结构严谨、层次分明、书写规范、逻辑严密、表述清楚、语言流畅、重点突出、文献引用全面，但是文中存在个别的错别字和少数的文献格式错误，总体而言的是一篇高质量的毕业论文，同意组织答辩。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒同意答辩

☐修改后答辩

☐不同意答辩

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	√ 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	13
3	创新成果	论文成果创新性,对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	38
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度,专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	13
6	论文写作	论文结构、撰写规范性;文字表达准确、清晰和流畅性;引文严谨、规范性	10%	9
总体评价			总分	91

注:“分数”栏每项均按百分制整数评分,各项满分均为100分。评分分为四档:大于等于90分为优秀;大于等于75分小于90分为良好;大于等于60分小于75分为中;小于60分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

锂硫电池是新一代电化学能量储存器件，其正极作为核心部件，直接影响电池性能和循环稳定性。该论文针对高比能量高比功率锂硫电池正极材料设计和构效关系开展研究，选题具有重要的理论意义和应用前景。论文采用冷冻浇注工艺制备了垂直阵列多孔薄层电极，提高了电极材料与集流体之间的结合强度，制备了高硫负载量电极，提高了锂硫软包电池的循环性能。揭示了 NVO 团簇分子和多硫化物的作用机理，含有 NVO 的垂直阵列多孔薄层电极表现出高的锂硫电池性能。采用水蒸气诱导相转化法制备了三维“海绵状”多孔电极，内部具有丰富的反应区域和连续电子传导网络，提高了放电比容量。采用化学镀方法修饰三维自支撑多孔电极，改善了电极电子和黎姿传导能力，进一步提升了放电比容量。研究结果对锂硫电池的研究和开发提供了借鉴和指导，具有创新性。论文工作量大，结构合理，写作规范，逻辑性强，是一篇优秀的博士学位论文。建议在下一步工作开展锂硫电池内部传质传荷研究，阐明高性能正极材料在电池工作条件下的微观结构和演化机制。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
---	--

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见（请在相应栏内划“√”）
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题）
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	85
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	90
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	90
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	80
总体评价			总分	88

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

本论文围绕高负载量正极，通过结构设计，改善电极内部电子/离子传质，提高电极的固硫能力，从而提高电池的能量密度和功率密度，并针对电极的形成机理和结构与电化学性能之间的构效关系等关键科学问题开展系列工作。论文选题面向锂硫电池的关键科学问题，具有重要意义；研究工作内容充实，路线清晰，方法和结论正确，对结果的分析讨论较为深入；论文创新性明显且取得了高水平成果；作者的电化学和材料学功底较好，论文写作规范性尚需提高。

不足和建议如下：

英文摘要存在语法问题，如 Herein, the high loading cathode structure with improved the ion/electron transfer and the sulfur-fixing ability is designed and prepared for high energy/power density Li-S batteries, 需通篇仔细检查。第 2-5 章标题中“的研究”字样可以去掉。文献综述部分，非自己绘制的图表要在图注或表头中加注文献号。一些表述不够规范，如 17 页，在电解液环境下可以解离为阴离子的阳离子交换膜；33 页，离子的传输就会收到影响；34 页，锂离子浓度于电池体相内相似；36 页，垂直阵列多孔薄层电极铜 (Cu) 电极；53 页， NH_4^+ ；请全文通读，仔细检查。一些表格、公式不够规范清晰美观，如表 1.3，公式 1.9，2.1，图 2.2 等。图 2.3，2.8 的图注与内容不一致。摘要和 Figure 1.21 图注中的 paper 应改为 dissertation。34 页，建议给出 MLPE 英文全称。

建议在结论中或其他合适部分对 MLPE 电极和海绵状多孔电极在高载硫条件下的倍率性能、循环性能做比较。另外建议在结论之后给出全文创新点总结。

致谢很赞，开篇好文采，结尾正能量，但最后一段有别字，当然瑕不掩瑜。

<p>是否同意组织学位论文答辩</p> <p>（请在相应栏内划“√”）</p>	<p><input type="checkbox"/> 同意答辩</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</p> <p><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</p> <p><input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
---	--

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见（请在相应栏内划“√”）
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题）
	<input checked="" type="checkbox"/> √否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	92
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	90
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	92
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	91
总体评价			总分	91

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

锂硫电池是下一代的高能量密度锂离子电池，其正极结构和活性材料载量是实现高性能的关键。于滢同学的论文针对硫正极结构设计和性能评价开展工作，其选题具有重要的科学意义和实际价值。

该论文首先采用冷冻浇注法制备了垂直阵列多孔薄层电极，将成功地将纵向厚电极转化为横向“薄电极”，显著缩短了离子传输距离，既提高了电极硫载量，也提高了性能；其次，在垂直阵列多孔薄层电极中，引入引入 NVO 团簇分子，提高电极的固硫能力；再次，采用水蒸气诱导相转化法制备了三维“海绵状”多孔电极，获得 $> 10 \text{ mg cm}^{-2}$ 高负载硫量的正极，组装的锂硫电池，在 0.1 C 电流密度下放电比容量为 1012 mAh g^{-1} ，60 次充放电循环后，容量保持率为 90.7%；最后，在三维“海绵状”多孔电极上，采用化学镀钴制备自支撑多孔电极，减少硫的溶出，进一步改善性能。在 0.1 C 下放电比容量为 1140 mAh g^{-1} ，在 200 次充放电循环后，放电比容量为 639 mAh g^{-1} ，容量保持率达 56.1%。在电极结构设计和制备方法上，具有突出的创新性，其性能优异。

论文的写作规范，层次分明，结果很好地支持了论文结论，表明作者很好地掌握本学科的基础和专业知识，也具有了独立科研工作的能力。论文达到了博士学位论文的水平要求。故同意在小修后进行博士学位论文答辩，并建议授予工学博士学位。

建议修改的意见：

1. 改进排版，尽量避免页面留白或留半页现象；
2. 尽量将图或表的题图或表头放到图或表的一页中，尽量减少图或表分页。
3. 在第五章的前言中，对选择金属钴适当加以说明理由。

是否同意组织学位论文答辩 （请在相应栏内划“√”）	<input type="checkbox"/> 同意答辩 <input checked="" type="checkbox"/> √ 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩） <input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） <input type="checkbox"/> 不同意答辩
----------------------------------	---

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见（请在相应栏内划“√”）
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题）
	√ <input type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	95
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	92
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	90
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	90
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	90
总体评价			总分	91.3

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

该生的博士论文《高比能量高比功率锂硫电池正极材料设计与构效关系研究》，选题新颖，相关工作能够推动锂硫电池的快速发展，具有十分重要的科学意义和应用价值。

作者系统地综述了国内外相关领域的大量文献，针对锂硫电池之高硫负载量正极存在的电极开裂、活性物质脱落和组装的电池电化学性能差等问题，提出从改性基于铝箔的 2D 多孔电极和设计并制备 3D 多孔电极两方面开展研究工作。改性和优化了电极结构，增强了电极内的离子和电子输运，揭示了电极结构与电化学性能之间的构效关系。

论文工作量较大，书写较规范，文笔流畅，数据可靠，结论正确。相关工作在 Energy Storage Materials 等本领域主流学术刊物发表论文 10 余篇（包括合作论文）。综上工作，表明该生掌握了坚实的理论基础知识和系统的专业知识，具备了独立从事科研工作的能力。论文达到了博士论文的要求，同意该生参加博士学位论文答辩，建议授予工学博士学位。

几点建议，供作者参考：

- 1、薄层电极或者多孔电极，如果可能尽量在章题目中给出材料组成的信息，KB600 或者石墨烯还是？
- 2、里面有一些小错误，如上角标等。
- 3、下一步研究计划最好能把一些工作具体化，这样对后续学弟学妹的工作将会有很大的指导和帮助。

是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)	<input type="checkbox"/> √ 同意答辩 <input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩） <input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） <input type="checkbox"/> 不同意答辩
----------------------------------	--

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	√ <input type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	95
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	92
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	92
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	92
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	93
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	88
总体评价			总分	92.05

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 90 分为良好；大于等于 60 分小于 75 分为中；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

锂硫电池具有高比能量的特点，具有广泛的应用前景，近年来发展迅速。锂硫电池正极材料的性能直接影响电池的比能量和比功率，以及寿命等具有重要作用。论文全面系统地总结了近期国内外在锂硫电池正极材料方面的研究进展，掌握了该领域的最新动向，表明作者具有良好的文献综合分析能力。在此基础上，围绕高负载量正极，通过结构设计，改善电极内部电子/离子传质，提高电极的固硫能力，提高电池的能量密度和功率密度，并针对电极的形成机理和结构与电化学性能之间的构效关系等开展研究，选题具有重要的理论意义与实际应用价值。

作者首先采用冷冻浇注工艺制备了垂直阵列多孔薄层电极，将纵向厚电极转化为横向“薄电极”，缩短了离子传输距离，提高了电极材料与集流体之间的粘合强度，制备的高硫负载量 8 mg cm^{-2} 电极组装的电池在 0.1 C 下初始放电比容量达 949 mA h g^{-1} ，在 70 次充放电循环后容量保持率达 98.2%。硫负载量 4.0 mg cm^{-2} 组装的 Li-S 单片软包电池可逆比容量为 1000 mAh g^{-1} ，90 次循环后，容量保持率达 86%。

基于团簇 $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ (NVO) 和多硫化物 (LiPSs) 的作用机理，在锂硫正极中引入 NVO 团簇分子，发现 NVO 与 LiPSs 的作用过程分为“O-Li”和“V-S”作用两个步骤和位点。基于双位点强作用力，NVO 可以固定反应生成的 LiPSs，添加 NVO 的 Li-S 电池在 0.1 C 下循环 100 次后放电比容量达 814 mAh g^{-1} ，容量保持率 70.5%。添加 NVO 的高负载量 (6 mg cm^{-2}) 垂直阵列多孔薄层电极组装的锂硫电池在 0.1 C 下放电比容量 781 mAh g^{-1} ，循环 200 次平均每个循环放电比容量衰减 0.1%。

随后，作者采用水蒸气诱导相转化法制备三维“海绵状”多孔电极，组装的锂硫电池在 2 C 下的放电比容量达 693 mAh g^{-1} 。基于相分离制备高负载量 ($> 10 \text{ mg cm}^{-2}$) “海绵状”多孔电极，组装的电池在 0.2 C 下放电比容量达 800 mAh g^{-1} ，在 0.1 C 下放电比容量为 1012 mAh g^{-1} ，60 次充放电循环后，容量保持率为 90.7%。

此外，作者采用化学镀的方法修饰三维自支撑多孔电极。3D 自支撑的多孔电极提高了硫的利用率和电池的倍率性能，电极化学镀处理后，PIE-Co 表层的镀层连续，用作集流体可改善电极内电子传导，提高电池的放电比容量。 8 mg cm^{-2} 高硫负载量的锂硫电池在 0.1 C 下放电比容量为 1140 mAh g^{-1} ，在 200 次充放电循环后，放电比容量为 639 mAh g^{-1} ，容量保持率达 56.1%。

该博士论文综述全面、实验过程叙述清晰，写作规范、图表清晰，分析论证合理，研究结果具有创新性。表现出作者具有较好的理论基础与独立研究能力，达到博士学位论文要求，建议答辩。

建议：可以进一步探讨硫负载量与电极结构的关系，对放电比容量与循环后的容量保持率的影响。

<p>是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)</p>	<p><input checked="" type="checkbox"/> √ 同意答辩 <input type="checkbox"/> 修改后答辩 (论文需通过小的修改后答辩) <input type="checkbox"/> 修改后评阅 (论文需通过大的修改后再评阅) <input type="checkbox"/> 不同意答辩</p>
--------------------------------------	---