



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 二维介孔纳米材料的可控合成及其在储能器件中的应
用研究

作者姓名 秦洁琼

学位类别 理学博士

学科（专业） 物理化学

研究所（院系） 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)
	√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%	10
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%	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%	8
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	15
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%	7
总体评价			总分	90

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）

电化学储能应用的方式和范围不断发生着变化，在 IoT 的微型传感器相关的能源研究，对于这类产品的发展具有极为重要的意义，因此论文选题具有重要的应用价值。该博士论文以二维介孔纳米材料的功能设计、可控制备以及器件的构建为主要研究内容，发展了超分子自组装、软模板、硬模板和软-硬模板等过程来制备二维介孔纳米材料方法，得到了不同孔径、厚度和组分的二维介孔纳米材料，在此基础上探索高导电的 MnO_2 /电化学剥离石墨烯复合电极、介孔 MnO_2 纳米片、磷钼酸复合介孔聚吡咯/石墨烯纳米片、双介孔的聚吡咯/石墨烯纳米片、二维有序介孔聚多巴胺/石墨烯纳米片的微型超级电容器电极和功能化的电池隔膜应用，获得了高性能平面微型超级电容器及其性能。

该博士论文工作引用文献详实，写作规范，实验方案可行，获得数据丰富、准确，结论正确，具有创新性，发表了多篇高水平学术论文，已经达到了博士研究生的要求，因此推荐其进行博士论文答辩。

该博士论文存在问题在于：

- 1 理论分析较少，结构比较松散。特别是关于钠离子电池部分的应用探索，与前面四章关联程度不大，而且极大影响了引言部分的完整性，使得各个部分都论述的不够充分。建议将钠离子电池部分内容删除。
- 2 文中写作比较口语，且存在较多文字错误，比如对于透射电镜型号等，VN 电导 (P63)，AFM 拓扑图等表达是不准确的，P93 使用 ID/IG 来表示氧化石墨烯还原程度是不合适的。
- 3 对于得到电极厚度基本上都没有测量，或者只是给出了活性物质用的用量，因此对于平面微型超级电容器性能，在本工作中，尽管给出了面能量密度和功率密度等数据，但各个章节中的数据也是没有办法很好的比较。特别是图 5.10 数据感觉没有进行很好的解释，特别是厚度差异产生的结果，如对其进行归一化来进行比较才能真正体现出来其动力学因素。
- 4 对于平面微型超级电容器的电化学反应过程理解和研究相对来说不足，比如对于第四章不同溶质体系对于相关性能影响分析几乎是没的。
- 5 对于平面微型超级电容器的正负极之间的质量匹配考虑的比较少，直接来进行使用了，而导致只是有电化学容量而没有深入的分析。
- 6 对于第六章气体传感工作中， NH_3 对于纳米片电阻改变的机制和原因没有很好的论述。

	<div><input checked="" type="checkbox"/> 同意答辩</div> <div><input type="checkbox"/> 修改后答辩（论文需通过小的修改后答辩）</div> <div><input type="checkbox"/> 修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅）</div> <div><input type="checkbox"/> 不同意答辩</div>
--	--

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%	10
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%	14
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%	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%	8
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 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）

秦洁琼博士论文：

“二维介孔纳米材料的可控合成及其在储能器件中的应用研究”

论文可控制备了多种新型二维介孔纳米材料，构建了高比容量、高能量密度的微型超级电容器电极和电池隔膜，实现了储能器件的集成化，论文选题具有重要的理论意义和应用前景。主要研究结果如下：

1，建立了高导电、高致密的 MnO_2/EG 复合薄膜电极和准固态平面微型超级电容器的制备方法，通过调控电极材料载量和电极厚度，电容器最高面积比容量达 355 mF cm^{-2} ，最高面积能量密度为 $8.6 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ ，且具有良好的机械柔性、循环稳定性和可串/并联直接自集成。

2，发展了一种自下而上的超分子自组装策略，制备出了面内介孔的 MnO_2 纳米片为正极，VN 纳米片为负极，EG 为导电剂和非金属集流体，组装了准固态非对称微型超级电容器，提高了工作电压和能量密度，当工作电压为 2.0 V ，体积能量密度高达 21.6 mWh cm^{-3} 。

3，开发了软模板合成磷钼酸复合介孔聚吡咯-石墨烯纳米片方法，研制出高导电的三明治结构图案化微电极和高比容量的平面微型超级电容器，其面电容达 115 mF cm^{-2} ，体电容达 137 F cm^{-3} ，体积能量密度达 4.8 mWh cm^{-3} ，且具有优异的机械柔性，以及有效的串/并联自集成性能。

4，开发了一种可控制备有序双介孔（ 7 nm 和 18 nm ）聚吡咯/石墨烯纳米片方法，实现了微型超级电容器和 NH_3 传感器在同一平面基底上的高效一体化集成，表现出优异的双功能：在 10 ppm NH_3 下，响应值为 42% 和在 1 mV s^{-1} 时，容量为 376 F g^{-1} 的电化学活性。

论文还可控合成出了介孔聚多巴胺/石墨烯纳米片，构筑出功能化隔膜，实现了金属钠负极的稳定和保护。

论文工作量很大，研究思路清晰，掌握了多种可控合成二维材料和构建高性能的微型超级电容器电极和储能器件的集成化方法，研究结果有创新性。实验方法和结果表述详尽，分析合理，论文书写规范、认真，符合博士学位论文要求。同意答辩。

希望：文中表征图很多，有些文字描述与图的关联应更严谨一些。

是否同意组织学位论文答辩 (请在相应栏内划“√”)	<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
----------------------------------	---

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%	94
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%	96
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%	94
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	96
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%	96
总体评价			总分	95

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）

本论文以二维介孔纳米材料的功能设计为目的，发展了新的二维介孔纳米材料合成方法，可控制备出不同孔径、厚度和组分的新型二维介孔纳米材料，并将其用于构筑高效的微型超级电容器电极和功能化的电池隔膜，实现了微型超级电容器的高比容量、高能量密度和集成化，以及金属钠负极的高安全稳定性，具有很好的创新性和较好的实用价值。论文选题明确，文献调研充分，实验全面，结果能很好地支持所提出的观点，其写作规范，细节处理认真仔细，达到了博士学位论文的水平。但仍有不足之处有待改进：

1、章节之间的衔接有待进一步加强，如为何从二氧化锰过渡到磷钼酸复合聚吡咯/石墨烯纳米片等，可以有一条主线串起来；

2、作者在评估性能高与低时，如电化学性能，传感性能等，可以考虑列表显示其它文献方法的结果，来形成鲜明的对比；

3、参考文献格式小错误：[68] [73] [163] ACS Appl. Mater. Interfaces，不是 Appli.；[88] Nature 没有缩写；[97] [103] [116] lett. L 大写；[99] 期刊斜体；[122] Adv Mater 漏了点；等等，请作者再仔细检查

<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)
	√ 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%	
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%	
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%	
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%	
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	
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%	
总体评价			总分	92

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）

高功率密度的微型超级电容器和高能量密度的钠金属电池是储能研究中的两个重要体系，其核心都是需要开发高性能的关键电极材料；二维介孔纳米材料作为负极保护材料能够显著提高器件的电化学性能。本论文从合成高性能二维介孔纳米材料出发，构建出高性能的微型超级电容器和搞稳定性的金属钠电池。代表性创新性的研究成果如下：构建 MnO_2 /电化学剥离石墨烯（EG）复合电极，并以此为基础研制出面积比容量为 $355 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和面积能量密度为 $8.6 \mu\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的柔性化准固态平面微型超级电容器。可控合成介孔 MnO_2 纳米片并以此作为正极材料，多孔 VN 纳米片为负极材料，EG 为导电剂和非金属集流体，“Water-in-Salt”凝胶为电解质，构建出工作电压为 2.0 V 和体积能量密度达 $21.6 \text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的准固态非对称微型超级电容器。制备二维的磷钼酸复合介孔聚吡咯-石墨烯纳米片，构筑了高导电的三明治结构微电极，研制出面电容为 $115 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、体电容为 $137 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、体积能量密度为 $4.8 \text{ mWh}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的准固态平面微型超级电容器。制备分级有序双介孔的聚吡咯/石墨烯纳米片，以其作为双功能材料构建了高性能的微型超级电容器-气体传感器平面化集成微系统，展现出高的 NH_3 响应（在 10 ppm NH_3 下，响应值为 42%）。可控制备出孔径和厚度可调的二维有序介孔聚多巴胺/石墨烯纳米片，实现了钠离子的有效扩散和均匀沉积，研制出高稳定、无枝晶的钠金属负极。论文研究内容丰富，涵盖了电容器和二次离子电池两个重要方向，制备的电极材料体系也涉及很多种，在论文讨论中可能需要将各个部分之间的关联性进行讨论和说明。总之，论文研究内容丰富，数据分析合理，结果讨论充分，论文书写规范，符合博士论文的要求，推荐进行博士论文答辩。

<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 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%	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%	90
总体评价			总分	90

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：二维介孔纳米材料的可控合成及其在储能器件中的应用研究

作者姓名：秦洁琼

新结构高性能微型储能器件的设计和构筑，是国内外关注的热点和难点之一。本文围绕多种新型二维介孔纳米材料的可控制备，以及高比容量、高能量密度的微型超级电容器的构建和集成化，开展了系统深入的研究，选题有重要的理论意义和应用前景。

论文的创新性结果，体现在以下几个方面：

1. 建立了高导电、高致密的 MnO_2/EG 复合薄膜电极和准固态平面微型超级电容器的制备方法，构筑的电容器最高面积比容量达 355 mF cm^{-2} ，最高面积能量密度为 $8.6 \mu\text{Wh cm}^{-2}$ ，且有良好的机械柔性、循环稳定性和可串/并联直接自集成。
2. 发展了一种自下而上的超分子自组装策略，制备出面内介孔的 MnO_2 纳米片，并以其为正极、VN 纳米片为负极、EG 为导电剂和非金属集流体，组装了准固态非对称微型超级电容器，其工作电压和能量密度有明显增加。当工作电压为 2.0V ，体积能量密度高达 21.6 mWh cm^{-3} 。
3. 开发了软模板合成磷钼酸复合介孔聚吡咯-石墨烯纳米片的方法，制备出高导电的三明治结构图案化微电极和高比容量的平面微型超级电容器，其面电容达 115 mF cm^{-2} ，体电容达 137 F cm^{-3} ，体积能量密度达 4.8 mWh cm^{-3} ，且有优异的机械柔性及有效的串/并联自集成性能。
4. 开发了一种可控制备有序双介孔(7 和 18 nm)聚吡咯/石墨烯纳米片的方法，实现了微型超级电容器和 NH_3 传感器在同一平面基底上的高效一体化集成，表现出优异的双功能：在 10 ppm NH_3 下，响应值为 42% 和在 1 mV s^{-1} 时，容量为 376 F g^{-1} 的电化学活性。
5. 可控合成了介孔聚多巴胺/石墨烯纳米片，构筑了功能化隔膜，实现了金属钠负极的稳定和保护。

上述研究结果有创新性。实验方法先进，结果可信，表述详尽，分析合理。论文书写规范。达到了博士论文的要求。

☒ 同意答辩 ☐ 修改后答辩 ☐ 不同意答辩