



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 A research on surface doped 3D-interconnected
electrospun nanowebs for advanced rechargeable batteries

作者姓名 Syed Danish Ali Zaidi

学号 2017A8003833003

学位类别 Doctor of Philosophy

学科(专业) Chemical Engineering

研究所(院系) Dalian Institute of Chemical Physics,
University of Chinese Academy of Sciences

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%	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 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：A research on surface doped 3D-interconnected electrospun nanoweb for advanced rechargeable batteries

作者姓名：Syed Danish Ali Zaidi

综述(摘要)离子电池在电化学储能领域具有广阔应用前景。该课题制备复合薄膜材料用于电池隔膜、正极材料等，选题具有重要应用价值。通过静电纺丝制备出锂离子隔膜，提高了离子电导率和拓宽了电化学稳定窗口，提高了电池安全性。采用静电纺丝材料制备了自支撑结构电极，不需要使用任何粘合剂和集流体，提高了电池性能。采用静电纺丝制备了含硫磺磺胺的 MoS_2 @ Fe_3O_4 @ CNF ，结合各自的优点，提高了电池性能。研究结果具有创新性。该课题为锂离子电池隔膜、正极材料、自支撑结构电极、不含粘合剂和集流体的电极材料、含硫磺磺胺的 MoS_2 @ Fe_3O_4 @ CNF 的研究提供了新的思路。建议引入静电纺丝制备锂离子电池隔膜、正极材料、自支撑结构电极、不含粘合剂和集流体的电极材料、含硫磺磺胺的 MoS_2 @ Fe_3O_4 @ CNF 的研究。

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)
	<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%	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%	95
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%	96
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%	95
总体评价			总分	94

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：A research on surface doped 3D-interconnected electrospun nanowebs for advanced rechargeable batteries

作者姓名：Syed Danish Ali Zaidi

见附页。

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	<input type="checkbox"/> 不同意答辩
------------------------------	--	--------------------------------	--------------------------------

该博士毕业论文利用静电纺丝技术,在锂离子电池隔膜、自支撑负极及核壳结构负极材料研发方面取得了诸多进展,基于作者研发的材料,锂离子电池性能得到显著提升。取得的主要研究结果如下:

1. 利用静电纺丝技术,制备了基于二氧化硅纳米纤维(SNFs)与氧化铝纳米粒子(ANPs)的无机物基隔膜,不含聚合物成分。与商用聚合物基隔膜相比,此SNF-ANP隔膜孔隙率高、电解质吸收率高、热稳定性优异、浸润性好、电化学稳定窗口宽等,可显著提高锂离子电池与锂-硫电池的安全性。

2. 利用静电纺丝技术,结合适度高温烧结,制备出自支撑锂离子电池负极,表现出优异的电化学性能。此种自支撑电极(不含粘结剂与集流体)制备技术为新型高性能电极制备提供了新思路,也为锂离子电池、锂硫电池等储能器件的电化学性能提升提供了新方向。

3. 利用静电纺丝技术,制备出具有核壳结构的纤维电极材料,通过对纺丝原液中成分的调整,可进一步调控纤维电极材料的形态和性能,从而获得理想的电极材料。此种电极材料制备方法为开发结构可控、性能可调的电极材料提供了新手段。

电化学储能是当前的研究热点,作者以此选题,科学意义重大。作者通过全面、深入的文献调研,从电化学储能发展中的难点出发,持续开展创新研究,获得系列高水平研究成果。本论文写作思路清晰,表述准确,对实验细节及现象分析充分、解释到位。本论文的完成表明作者拥有扎实的基础理论知识,具备独立从事科学研究的能力。

当然,本论文依旧存在一些错误与不足,仍需作者完善。包含以下几个方面:

1. 格式编辑错误。

如在中文摘要第II页的(3)中,多次出现“ MOS_2 ”,应为“ MoS_2 ”;中文摘要部分、参考文献、及个人发表论著中,均出现下标未编辑,建议认真检查、修改。

2. 引用不当问题。

作者在论述静电纺丝技术及其应用于锂离子电池研究中(Chapter 2 与 Chapter 3),引用大量文献中的图、表,但作者未在图注、表注中给出对应的文献出处,建议认真复查、完善。

3. 数据图的绘制需完善。

个人研究工作中,作者在作图时采用颜色区分多条工作曲线,但在黑白打印后,却无法进行有效、清晰的辨认。建议作者不仅仅是颜色上的区分,还需线条上的区分。如 Fig. 4.9 (a and c)、Fig. 5.12、Fig. 6.16 等。作者需认真排查、修改。

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%	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%	8
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	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：A research on surface doped 3D-interconnected electrospun nanowebs for advanced rechargeable batteries

作者姓名：Syed Danish Ali Zaidi

Syed Danish Ali Zaidi 同学的博士论文基于静电纺丝技术制备了三种自支撑碳纳米纤维（CNF）基薄膜，分别应用为全电池隔膜和（锂离子或钾离子）电池负极，并取得了一些重要研究成果，主要包括：

1、发展了静电纺丝技术制备出高性能无机二氧化硅和氧化铝混合薄膜。该隔膜不仅具有优异的热稳定性，还具有较高的孔隙率和很高的电解液吸收率。当用作全电池隔膜时，电池 100 次循环后的容量保持率为 99.9%。该技术可为高性能、高安全性锂离子或者锂硫电池隔膜的发展提供了一种新思路；

2、基于静电纺丝工艺制备了自支撑 CNF 基电池负极薄膜。作者采用纺丝技术制备了具有较好锂离子存储性能的 PAN-TEOS-APTES-Fe(AcAc)₃ 电极和同时具备存储锂离子及钾离子的 MoS₂@Fe_xO_y@CNF 电极。

该论文文献综述较为全面，理清了相关领域的发展脉络；实验设计合理，数据详实；实验数据分析充分，逻辑清晰严谨，结论可靠，论文总体具有一定创新性。反映出作者具有扎实的理论基础和专业的学术研究技能，具有独立从事科学研究的能力。同意组织答辩。同时，该论文也存在一些尚可完善或改进的地方：

1、论文中存在语句不通顺、翻译错误等不足之处，应仔细检查、核对，如摘要中“anode”应翻译为“负极”等；

2、写作能力需进一步提高。如第四、五、六章的小结部分总结不够明了，重点不够突出，对工作意义的讨论稍显不足。

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)
	<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%	96
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%	85
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%	86
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	86
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%	87
总体评价			总分	87

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：A research on surface doped 3D-interconnected electrospun nanowebs for advanced rechargeable batteries

作者姓名：Syed Danish Ali Zaidi

见附页

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

先进二次电池用表面掺杂 3D 互连电纺纳米网的研究

该论文的主要内容:

- (1) 通过静电纺丝技术制备了二氧化硅纳米纤维和氧化铝纳米粒子薄膜 (SNF-ANP), 将其作为隔膜应用于锂离子全电池。SNF-ANP 薄膜具有优异的热稳定性、浸润性能和较高的离子电导率。
- (2) 通过静电纺丝技术制备了硅掺杂氧化铁基纳米纤维薄膜, 将其炭化后作为负极材料应用于锂离子电池, 循环 300 次后具有 732 mA h g^{-1} 的放电比容量。
- (3) 通过静电纺丝单喷头技术制备了核壳结构 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{CNF}$ 薄膜, 将其作为负极材料应用于锂离子电池及钾离子电池。锂离子电池中, 放电比容量为 732 mA h g^{-1} (500 mA g^{-1}), 循环 300 次后容量保持率为 88.72%; 钾离子电池中可逆比容量为 320 mA h g^{-1} (50 mA g^{-1}), 容量保持率为 70%。

一些问题及建议:

1. 论文中存在较多的格式问题及语法错误, 如 P28 Wd 没有下标; P95 图 6.1 题注格式不对; P29 3.4.8 “As...but...”; P32 “KOH used to...”, 建议作者仔细核对论文。
2. P20 作者提到 PVDF 基纳米纤维薄膜的结晶度会影响离子传导性能, 需要有文献支撑; 作者列出了较多文献来对比离子传导性能、吸液率及循环性能, 建议作者列出具体的数值来说明问题。
3. 作者在 3.4.3 中提到隔膜的最佳厚度是 $25 \mu\text{m}$, 但是作者制备的 SNF-ANP 隔膜厚度为 $70 \mu\text{m}$ (P52), 这对电池的质量及体积能量密度是否有影响? 建议给出隔膜的质量。
4. P63 图 4.9 中 LSV 电压测试范围在 2-6 V, 普通电解液在较高的电压下是否分解? 对测试结果是否有影响?
5. P64 图 4.10 建议阻抗谱图的横纵坐标轴一致。
6. 与商业 Celgard2500 相比, SNF-ANP 的机械性能如何?
7. P73 建议作者通过 TEM 观察氧化铁及氧化硅的尺寸大小。图 5.4、5.5 及 5.7 电镜中没有比例尺, 建议标明。P84 拉曼的分峰图建议给出。
8. P89 XPS 谱图中, Si 2p 中 102.1 eV 峰应明确一下是 SiC 还是 SiO_x ; N 分类一般为吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮, 建议作者明确一下 402.8 eV 对应的氮种类。
9. P90 电流密度 1 C 为什么按 1000 mA g^{-1} 计算? 电池放电比容量是以哪种物质的质量为单位计算的? 建议给出说明。
10. P101 建议给出 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{CNF}$ 中各自成分的比例, 并对它们各自对电化学性能的贡献进行分析。
11. P106 由于 XRD 无法检测出氧化铁的峰, 建议给出氧化铁颗粒的大小。
12. P117 $\text{MoS}_2@\text{CNF}$ 和 $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{MoS}_2@\text{CNF}$ 的第 4th CV 中均在 0.5 V 左右有一个较小的还原峰, 而在 $\text{MoS}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{CNF}$ 中却消失了, 建议作者分析一下原因。
13. $\text{MoS}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{CNF}$ 的电池性能优于 $\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{MoS}_2@\text{CNF}$, 建议作者分析下原因。另外建议作者对电池的充放电机理进行明确的解释。

先进二次电池用表面掺杂 3D 互连电纺纳米网的研究

The main content of this dissertation:

- (1) Silica nanofiber and alumina nanoparticle film (SNF-ANP) is prepared by electrospinning technology and used as a separator in lithium-ion batteries. SNF-ANP film has excellent thermal stability, wettability, and high ionic conductivity.
- (2) The silicon-doped iron oxide-based nanofiber film is prepared by electrospinning technology. After carbonization, it was used as an anode for lithium-ion batteries. After 300 cycles, it has a discharge specific capacity of 732 mA h g^{-1} .
- (3) The core-shell structure $\text{MoS}_2@\text{Fe}_x\text{O}_y@\text{CNF}$ film is prepared by single-nozzle electrospinning technology and used as an anode material in lithium-ion batteries and potassium ion batteries. In the lithium-ion battery, the discharge specific capacity is 732 mA h g^{-1} (500 mA g^{-1}), and the capacity retention rate after 300 cycles is 88.72%. The reversible specific capacity of the potassium ion battery is 320 mA h g^{-1} (50 mA g^{-1}) and the capacity retention rate is 70%.

Comments and suggestions:

1. There are many format problems and grammatical errors in this dissertation, such as P28 Wd without subscripts; P95 Figure 6.1 caption format is incorrect; P29 3.4.8 "As...but..."; P32 "KOH used to...". I recommended the author to check the manuscript carefully.
2. In P20, the author mentioned that the crystallinity of PVDF-based nanofiber film will affect the ion conductivity, which needs to be supported by the literature. The author has listed some literature to compare ion conductivity, electrolyte uptake, and cycle performance. In addition, please list specific values to compare them.
3. The author mentioned that the optimal thickness of the separator is $25 \mu\text{m}$ in 3.4.3, however the thickness of the SNF-ANP separator prepared is $70 \mu\text{m}$ (P52). Would this structure have any effect on the mass and volumetric energy density of the battery? It is recommended to give the quality of the SNF-ANP separator.
4. The voltage range of the LSV test (P63 Figure 4.9) is 2-6 V. Does the normal electrolyte decompose under such a high voltage? Does it affect the LSV results?
5. In P64, Figure 4.10, it is suggested that the horizontal and vertical axes of the impedance spectrum should be consistent.
6. How is the mechanical performance of SNF-ANP compared with commercial Celgard2500?
7. In P73, the size of iron oxide and silicon oxide could be supplied from TEM. Figures 5.4, 5.5, and 5.7 have no scale in the electron microscope images, so it is recommended to point it out. In P84, please add the peak resolution spectrum of Raman.
8. In P89, in the XPS spectrum, the 102.1 eV peak in Si 2p should correspond to a specific chemical bond and it should be clarified whether it is SiC or SiO_x . The N classifications are generally pyridinic-N, pyrrolic-N, quaternary-N, and oxidized-N. The author can clarify the N species corresponding to the peak of 402.8 eV .

9. In P90, why is the current density of 1 C calculated as 1000 mA g⁻¹? Which active substance was used to calculate the specific discharge capacity? Please give an explanation.
10. In P101, the proportion of each component in MoS₂@Fe_xO_y@CNF can be given and the author can analyze their respective contributions to electrochemical performance.
11. In P106, Since using the XRD test cannot detect the peak of iron oxide, it is recommended to give the size of iron oxide particles.
12. In P117, the 4th CV curves of MoS₂@CNF and Fe_xO_y@MoS₂@CNF both have a small reduction peak around 0.5 V, but it disappeared in the 4th CV curve of MoS₂@Fe_xO_y@CNF. The author should analyze the mechanism behind this phenomenon.
13. The battery performance of MoS₂@Fe_xO_y@CNF is better than that of Fe_xO_y@MoS₂@CNF. What is the reason? I suggest the author to make an explanation on the charging and discharging mechanism of the battery.

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%	85
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%	80
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%	82
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%	85
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	88
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%	93
总体评价			总分	84.3

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 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：A research on surface doped 3D-interconnected electrospun nanowebs for advanced rechargeable batteries

作者姓名：Syed Danish Ali Zaidi

论文选题新颖，针对锂离子电池，创造性地采用静电纺丝技术构筑了隔膜材料、电极材料。并采用掺杂的方法进一步提升了锂电池性能。论文主题明确，方法合理，结论可靠，数据翔实。工作量较大，体现作者具有该论文领域扎实的基础和实验能力。论文写作规范、标识清晰，体现严谨的治学态度。对于此类电极对锂枝晶的适应性应在适当时候予以进一步细致研究。

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

东华大学材料科学与工