附件 6

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 光催化完全分解水中的电荷分离和表面逆反应研究

作者姓名 李政

学位类别 理学博士

学科（专业） 物理化学

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	□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%	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%	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%	93
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%	94
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 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）

光催化水全分解制氢气和氧气是光催化领域最具挑战性的科学难题之一。深入理解光催化水分解过程中光生电荷的分离和表面反应过程并认识其中规律对进一步理性设计高效光催化剂具有十分重要的意义。本论文围绕上述关键科学问题，以 GaN 和 GaN-ZnO 光催化剂为模型体系，开展了深入系统的研究，取得了以下具有创新意义的成果：

（1）通过 GaN 纳米柱阵列的制备和还原/氧化双助催化剂的可控组装，将电荷分离效率由 8%提升至 80%，光催化全分解水量子效率由 0.9%提升到 6.9%，并发现 GaN 纳米柱的非极性面和极性面在提高电荷分离和助剂可控组装中的重要作用。

（2）采用原子层沉积技术将 Pd 纳米粒子沉积到 GaN-ZnO 上，不仅降低了贵金属的用量还显著提高光解水的活化，并发现致密的半导体/助催化剂界面结构可以有效促进光生电子由半导体转移到 Pd 上，从而提高反应活性。

（3）通过在 Rh 表面的低配位点修饰 Al_2O_3 将光催化剂 Rh/GaN-ZnO 全分解水的活性提升 8 倍，并研究了光催化分解水中表面的逆反应过程，发现 Rh 表面的低配位点是逆反应的活性中心，Al_2O_3 的修饰可以有效抑制表面氢气和氧气的复合反应以及光催化氧还原反应。

上述研究成果揭示了典型光催化剂的纳米结构对电荷分离和表面反应的影响规律，对指导高效光催化剂的设计和研制具有重要意义。论文选题新颖，创新性强，论文撰写逻辑合理，达到了博士学位的要求，建议进行博士学位论文答辩。

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（论文需通过小的修改后答辩） □修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） □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	□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%	98
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%	98
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%	98
5	**科研能力**	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	98
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	97

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）

光催化全分解水产生的氢气是理想的能源载体，为解决能源危机提供了潜在方式。该论文围绕光催化全分解水的本质机理，以 GaN 和 GaN-ZnO 为模型催化剂，在光生电荷的分离机制、半导体/助催化剂界面光生电子的传输以及光催化分解水逆反应的机理和反应位点调控等方面进行了研究，得到了很多有启示性的研究成果，主要研究成果如下：

（1）发现 GaN 纳米柱阵列的极性面和非极性面之间有光生电荷空间分离现象，通过暴露极性和非极性面的方式，GaN 的电荷分离效率可由 8%提高到 80%以上。结合 KPFM，阐明了此类光生电荷分离的本质驱动力是极性和非极性面表面偶极矩的差异引起的不同表面能带弯曲；

（2）构筑了致密的 Pd 超细纳米粒子 GaN-ZnO 界面，得到的 Pd/GaN-ZnO 可见光完全分解水的活性可媲美典型的光催化剂 $Rh_{2-x}Cr_xO_3$/GaN-ZnO。

（3）将 Al_2O_3 选择性沉积到 Rh 表面的低配位点，使光催化剂 Rh/GaN-ZnO 全分解水的活性提高 8 倍。选择性修饰 Rh 金属表面低配点抑制了光催化的逆反应，即抑制了低配点贵金属原子的氧化，从而阻断了贵金属表面氢气和氧气的复合反应以及光催化氧还原反应。

该论文工作创新性强，机理研究充分，观点鲜明，加深了光催化全分解水的催化机理理解，论文研究成果将促进光催化全分解水的发展。论文写作规范，逻辑性较强，但还有少量排印错误。另外，论文工作第三部分，CO 红外表明 Rh 低配位点已基本完全覆盖，但仍无法完全抑制逆反应，是否还有其它催化位点催化逆反应发生？10 次 ALD 沉积的 Al_2O_3 有多少？

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（论文需通过小的修改后答辩） ☐修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） ☐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	□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%	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%	96
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%	95
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	94
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	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）

李政同学的博士论文围绕光催化中光生电荷的分离机制、半导体/助催化剂界面光生电子的传输、光催化分解水逆反应的微观机制和反应位点调控展开研究工作。选题新颖，具有重要的科学意义。论文的主要创新之处如下：

（1）首次确认了 Rh 助催化剂表面的低配位点是光催化分解水逆反应的高活性反应位点。在 Rh 金属表面低配点上选择性修饰 Al_2O_3，显著抑制逆反应，使得 Rh/GaN-ZnO 全分解水的活性提升 8 倍。

（2）在 GaN 纳米柱阵列极性面和非极性面上分别组装了 CoOx 和 Rh 双助催化剂，增大了表面能带弯曲，促进电荷分离，同时使得氧化反应和还原反应在不同的位置发生，减少了逆反应，因此光催化全分解水量子效率由 0.9%提升到 6.9%。

（3）利用采用原子层沉积技术将超细纳米 Pd 颗粒沉积到 GaN-ZnO 表面上，精准调控半导体/助催化剂界面，提升光生电子从半导体到金属助催化剂的转移能力，大幅提升可见光完全分解水活性。

这些成果有助于深入理解光催化反应机理，对于构建高效光催化制氢系统具有指导意义。该博士论文工作量饱满，写作规范，逻辑性强，对文献资料的掌握非常好。这是一篇优秀的博士学位论文。

建议：（1）公式（1.6）的乘号应该一致；（2）“Gratzel”应为“Grätzel”；（3）“单筹铁电”应为“单畴铁电”；（4）“压力材料”应为“压电材料”；（5）18.2 MΩ·cm 取决于纯度，但不是纯度；（6）请检查 XRD 的加速电压，“40V”应该是错的；（6）公式（3.9）分离效率、注入效率的符号应该与公式（1.6）统一。

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（论文需通过小的修改后答辩） ☐修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） ☐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	□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%	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%	36
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%	10
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）

光催化分解水是光催化领域的圣杯。李政同学以 GaN 和 GaN-ZnO 光催化剂为模型体系，在光生电荷的分离机制、半导体/助催化剂界面光生电子的传输以及光催化分解水逆反应的机理和反应位点调控等方面进行了研究，取得了以下主要进展：

（1） 发现 GaN 纳米柱阵列的极性面和非极性面由于表面偶极矩的差异导致的不同表面能带弯曲，可诱发光生电荷空间分离现象，将电荷分离效率可由 8% 大幅提升至超过 80%。基于电荷分离现象，将还原和氧化双助催化剂选择性地组装到 GaN 纳米柱的非极性面和极性面上，实现了光催化全分解水，且量子效率由 0.9%提升到 6.9%。

（2） 发现利用原子层沉积（ALD）技术将 Pd 的超细纳米粒子沉积到 GaN-ZnO 表面，可以比其他传统方法更加高效构筑致密的半导体/助催化剂（S/C）界面结构，进而实现可见光完全分解水活性的大幅度提高。

（3） 作者发现 ALD 沉积 Al2O3 修饰 Rh 表面的低配位点可以抑制逆反应，进而将光催化剂 Rh/GaN-ZnO 全分解水的活性提升 8 倍。

论文选题新颖，文献调研充分，实验方案合理，表征手段全面，研究内容具有很好的系统性，部分研究结果发表在研究领域主流期刊。论文写作规范，条理清楚，无明显的不足之处。论文的完成，表明李政同学具有扎实的理论基础和熟练的实验技能，也表明该同学具备了独立从事科学研究的能力。论文达到博士学位的要求，建议组织答辩。

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（论文需通过小的修改后答辩） □修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） □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	□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%	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%	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%	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： **光催化完全分解水中的电荷分离和表面逆反应研究**

作者姓名： **李政**

光催化全分解水制氢是国际科学前沿课题，极具挑战性。围绕该课题开展了近 50 多年的研究，但是目前无论从材料太阳光利用率和反应过程效率来看离实际应用还有很大距离，特别是对于该反应的本质机理还缺乏比较深入的了解。该博士论文以探索光催化全水分解反应的作用本质为研究目标，通过研读国内外该研究领域的大量文献，非常精准地凝练出电荷分离和逆反应这两个基本科学问题，论文以 GaN、ZnO-GaN 作为光催化剂，围绕光生电荷分解机制、界面光生电子传输以及光解水逆反应的机理和反应位点调控等开展系统深入的研究工作，取得如下结果：

1）确认了 GaN 纳米柱阵列的极性面和非极性面之间的光生电荷空间分离现象， 通过这种共同暴露极性和非极性面的方式，阐明了此类光生电荷分离的本质驱动力是极性和非极性面表面偶极矩的差异导致的不同表面能带弯曲。

2）采用原子层沉积技术将 Pd 的超细纳米粒子沉积到 GaN-ZnO 表面，构筑了致密的半导体/助催化剂界面结构， 实现可见光完全分解水制氢反应，其性能媲美传统的光催化剂 Rh2-xCrxO3/GaN-ZnO。

3）通过位点调控揭示了光催化分解水逆反应的高活性位点是 Rh 助催化剂表面的低配位点。据此提出了选择性修饰贵金属助催化剂表面低配位点抑制逆反应的策略，为光催化水合逆反应过程的阻断提供了一条新策略。

该论文选题难度大，旨在理解光催化完全分解水反应过程本质机理，文献综述全面，关键科学问题凝练准确，实验数据详实。此外，论文写作规范、逻辑性强，也取得具有很好创新性的研究结果。建议组织答辩。

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	□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%	100
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%	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%	90
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%	92
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 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）

学位申请人在相对较长时间内，坚持聚焦光催化全分解水领域的硬骨头，以经典的可见光全分解水体系(GaN)GaN:ZnO 作为模型平台，充分发挥先进的表征手段和课题组前沿研究经验优势的作用，在合理设计和构筑捕光材料、优化捕光材料与助催化剂的界面以及改善助催化剂表面配位结构三个方面开展了细致、深入的研究，发现了极性面-非极性面间电荷分离现象和作用，验证了 ALD 是一种为粉末光催化剂表面沉积助催化剂的有效方法，提出并验证了通过消除低饱和配位原子的表面占比，来抑制贵金属助催化剂表面氧还原逆反应的策略。所得到的结果对面向全分解水的光催化材料和助催化剂设计具有重要的指导性意义。

值得一提的是，学位申请人一方面在综述部分对光催化全分解水领域重要研究组的关键结果进行了融会贯通式的总结和梳理，另一方面还通过对自己实验结果的分析，反过来进一步理解和深刻阐述经典案例背后的关键因素，如指出了领域内经典的全分解水用助催化剂 $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 抑制逆反应的原理：上述两方面体现了学位申请人对所研究科学问题的系统把握、深刻洞察以及其优秀的科研能力。

对论文的建议有如下三方面：

（1）鉴于双助催化剂策略的重要性，且双助催化剂的沉积经常需要用到不同助催化剂沉积策略，建议将散落在综述部分不同段落的有关双助催化剂的论述文字单独成文。

（2）“极化面”和“极性面”的概念具有本质区别：“极化面”是单胞中离子或离子集团的非对称排列在表面的体现，“极性面”更多和表面原子配位数等特性相关；对于“极化面”，与之对应的是相反电荷的“极化面”，即“正极化面”和“负极化面”，只有对于“极性面”才会有相对的 “非极性面”。在第三章的背景介绍部分，相关文字将“极性面”与“极化区域”进行对比可能会造成读者混淆“极化面”和“极性面”的概念，建议对相关语句进行适当修改。

（3）一些字母和数字没有统一为新罗马字体，建议检查后统一。

（4）第 9 页中参考文献 23 相关的工作不是出自 Kudo 研究组。

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（论文需通过小的修改后答辩） ☐修改后评阅（论文需通过大的修改后再评阅） ☐不同意答辩