

中国科学院大连化学物理研究所
优秀博士后奖励基金申请表

申请人： 赵宁久

研究组： 1101 组

学科专业： 物理化学

合作导师： 韩克利 研究员

填表日期： 2016 年 11 月 08 日

中国科学院大连化学物理研究所制

姓名	赵宁久	性别	男
出生日期	1988/07/30	民族	汉族
学历/学位	研究生/博士	专业技术职务	
毕业院校	中国人民大学	专业	物理化学
(拟)入站时间		入站性质	<input checked="" type="checkbox"/> 统招统分 <input type="checkbox"/> 在职人员
E-Mail	njzhao@ruc.edu.cn	联系电话	18810379329
学习 简 历	起止年月	所在单位/专业	所获学位
	2011/09-2016/06	中国人民大学/物理化学	博士
	2007/09-2011/06	河北科技师范学院/应用化学	学士
工 作 经 历	起止年月	所在单位	职务
博 士 学 位 论 文 摘 要	博士论文题目	共轭高分子光伏材料中的激发态和光生电荷动力学	
	指导教师姓名	张建平 教授	
	<p>研究聚合物光伏材料的激发态性质和光电转换过程，探索光电转换机理及结构-功能关系，对于认识和优化有机光伏器件具有重要意义。为此，本论文以固相和溶液相共轭高分子光伏体系为对象，通过飞秒瞬态吸收光谱、时间分辨荧光光谱、量化计算等手段，考察了高分子和富勒烯衍生物的结构对激发态动力学过程的影响。主要结果归纳如下：</p> <p>一、聚(3-己基噻吩)(P3HT)与共价连接的富勒烯衍生物共混体系的光生电荷动力学。研究了P3HT与共价连接的[6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯(PCBM)寡聚物的共混薄膜的激子和光生电荷动力学过程。相对于PCBM的单体MP，二聚体BP和三聚体TP被用作电子受体的“预聚集”模型，通过降低组份含量彰显了“预聚集”效应对光生电荷产率的影响。P3HT:BP共混膜中激子解离速率增加了一倍，并且电荷复合明显减轻。另一方面，P3HT:TP共混膜中皮秒-纳秒时间内的电荷复合严重。结果表明，共价键连接、聚集程度适当的富勒烯衍生物对于提高光生电荷产率具有重要作用。</p> <p>二、烷氧基苯基增强PBDTTT聚合物三重态产率以及溶剂依赖的PBDTTT激发态动力学。研究了基于苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩(BDT)和二噻吩(TT)的新型窄带共聚物PBDTTT-CP在溶液中的共轭链构型及其激发态性质，确认了PBDTTT-CP在邻二氯苯(o-DCB)和甲苯溶液中的分子构象。受主链构型的影响，其激发态性质和光生电荷动力学均表现出显著差异：在甲苯溶液中观察到了单重态激子和光生电荷并行产生，而在o-DCB溶液中却没有观察到光生电荷。结果表明聚合物在溶液中的分子构型或聚集形态对光生电荷有重要影响，该效应对于基态-激发态偶极矩差较小的聚合物体系尤为明显。此外，BDT烷氧基苯基取代导致聚合物三重态轨道类型的改变，从而加速系间穿越过程。</p> <p>三、侧链取代位置对聚合物主链在膜中的堆砌及其电荷产生/复合动力学的影响。比较研究了烷氧基取代位置不同的两种PAFDTBT共聚物薄膜的形貌和超快光生电荷过程。在纯膜中，对位取代分子主链排列更紧密、分子间相互作用更强，因而激子解离效率更高，电荷孪生复合得到了有效抑制，具有较高的极化子产率。在与PC₇₁BM的共混膜中，p-PAFDTBT相比m-PAFDTBT的(010)晶面间距小、光生电荷效率更高，并且孪生复合得到了有效抑制；比m-PAFDTBT:PC₇₁BM膜的极化子产率高9%。理论分析表明，烷氧基对位取代亚苯基比间位取代时造成的空间位阻小，因而p-PAFDTBT比m-PAFDTBT的分子平面性高、在膜中排列更紧密。</p>		

1、主持或参与项目情况:					
序号	项目名称	项目来源	项目金额	起止年度	角色
1.	类黄酮金属配合物的合成和抗氧化分子机理研究	国家自然科学基金委(面上项目)	67万	2016.01-2019.12	参与
2.	光电转换过程的超快光谱	国家自然科学基金委(重点项目)	200万	2010.01-2013.12	主要参与人
2、论文发表情况:(已发表或已接收发表)					
序号	论文题目	期刊名	影响因子	发表年度/卷期/页码	排序
1.	<i>A Femtosecond Transient Absorption Study of Charge Photogeneration and Recombination Dynamics in Photovoltaic Polymers with Different Side-Chain Linkages</i>	Nanoscale	7.760	2016/8/18390-18399	1st
2.	<i>Dependence of Excited-State Properties of a Low-Bandgap Photovoltaic Copolymer on Side-Chain Substitution and Solvent</i>	ChemSusChem	7.116	2016/9(13)/1623-1633	1st
3.	<i>Charge Photogeneration Dynamics of Poly(3-hexylthiophene) Blend with Covalently-Linked Fullerene Derivative in Low Fraction</i>	The Journal of Physical Chemistry C	4.509	2014/118(37)/21377-21384	1st
4.	<i>A Quasi-classical Trajectory Study of the Reagent Initial Rotation Quantum State Effect on the Reaction $He + T_2^+ \rightarrow HeT^+ + T$ Using An Improved Ab Initio Potential Energy Surface</i>	Canadian Journal of Chemistry	1.003	2012/90(2)/230-236	1st
5.	<i>Controlled Growth of Well-Defined Conjugated Polymers from the Surfaces of Multiwalled Carbon Nanotubes: Photoresponse Enhancement via Charge</i>	ACS Nano	13.334	2016/10(5)/5189-5198 (本人贡献:激发态动力学相关的实验、分析与写作)	2nd

入站前期科研情况简介

	<i>Separation</i>				
6.	<i>Thermal Adaptability of the Light-Harvesting Complex 2 from Thermochromatium tepidum: Temperature-Dependent Excitation Transfer Dynamics</i>	The Journal of Physical Chemistry B	3.187	2015/119(47)/14871-14879 (本人贡献: 飞秒时间分辨光谱实验、数据分析、及其写作)	2nd
7.	<i>Subnanosecond Charge Recombination Dynamics in P3HT/PC6₁BM Films</i>	Molecules	2.465	2012/17(12)/13923-13936 (本人贡献: 部分数据处理、分析、及写作)	2nd
8.	<i>Quasiclassical Trajectory Study on the Integral Cross-section and Stereodynamics Information of the Reaction O(^tD) + H₂ (v=0, j=0) → OH + H</i>	Journal of Chemical Sciences	1.085	2011/123(3)/291-298 (本人贡献: 数据分析与制图)	2nd
9.	<i>Stereodynamics of the Reaction He + H₂⁺ → HeH⁺ + H: A Theoretical Study</i>	Central European Journal of Physics	0.948	2011/9(5)/1221-1227 (本人贡献: 部分计算与数据讨论)	2nd
10.	<i>Effects of Reagent Rotation on Stereodynamics Information of the Reaction O(^tD) + H₂ (v = 0, j = 0-5) → OH + H: A Theoretical Study</i>	Bulletin of the Korean Chemical Society	0.793	2010/31(10)/2841-2848	4th
11.	<i>Side-chain Effects on the Solution-phase Conformations and Charge Photogeneration Dynamics of Low-bandgap Copolymers</i>	Journal of Chemical Physics	2.894	2013/139/12904	5th
3、专利情况:					
序号	专利名称	授权/申请	授权/申请号	起始日期	排序
1.	一种蒸汽平衡型恒浓度液体样品池控温装置	授权	CN205103680U	2016-03-23	2nd
4、获奖情况:					
序号	奖励名称	奖励等级	授奖单位	奖励年度	排序
1.	中国人民大学优秀研究生	校级	中国人民大学	2015	1st
2.	第二届全国超快光谱研讨会优秀墙报奖	全国	全国超快光谱会议组委会	2014	1st
3.	中国人民大学一等奖学金	校级	中国人民大学	2013	1st

博士后研究题目：有机金属卤化物钙钛矿材料的激发态超快动力学研究

(简述研究计划的可行性、先进性和创新性，理论和现实意义)

一、研究计划内容

有机金属卤化物钙钛矿材料由于其高吸光系数、可调控的能带带隙、宽吸收谱以及较高的电荷迁移率和较长的载流子扩散距离等独特的优势，在光电器件领域中备受关注。近几年来，为了进一步提高钙钛矿太阳能电池的光伏性能，研究者们从多方面对其进行了大量的优化探索，包括优化薄膜形貌、调控制备工艺、控制晶体结构等，钙钛矿太阳能电池的效率也因此逐年提升。但相比而言，对于钙钛矿材料受光激发后产生的激发态的基础动力学层面的研究仍相对匮乏。而光伏材料的光激发态动力学行为会直接影响宏观层面的电池器件效率，因此探索有机-无机杂化钙钛矿材料的激发态动力学过程，对于认识该类电池光电转换效率的限制因素以及进一步提高其光伏性能具有重要的意义。本项目拟通过超快的时间分辨光谱技术及理论计算，重点开展钙钛矿及其复合材料的激发态性质以及相关因素对于光激发态超快动力学过程的影响。具体研究计划拟通过以下几个方面展开：

首先，制备钙钛矿本征薄膜，并对其进行卤素原子掺杂，通过瞬态吸收光谱、时间分辨荧光光谱等表征手段对其进行测试，探究本征钙钛矿材料薄膜中的激发态电荷复合机制以及掺杂对于复合动力学的影响，重点解决在钙钛矿材料中存在的光物理过程、光生电荷复合方式、电荷复合速率的影响因素等仍不清楚的问题。

其次，比较钙钛矿单晶与多晶材料的激发态动力学行为，考察晶界对于该类材料中电子-空穴复合动力学过程的影响。对于多晶样品，晶界不可避免的存在。重点研究晶界对于激发态动力学的作用，如激发态寿命、辐射与非辐射跃迁过程的竞争等。

之后，研究钙钛矿与 TiO_2 界面电子-空穴复合的动力学。通过改变钙钛矿材料的掺杂以及 TiO_2 纳米晶的尺寸与形貌等方式，观察材料的电子性质与激发态动力学。重点考究化学界面形式对于能量损失机制、界面电荷转移机制的影响，以期建立‘界面-动力学’关系，为钙钛矿太阳能电池材料的界面调控提供一定的参考价值。

最后，制备钙钛矿/聚合物复合薄膜，探究聚合物作为电子传输材料时，其对钙钛矿表面缺陷的钝化作用以及光生激发态电荷复合的影响。此外，研究电子传输到钙钛矿/聚合物界面时电子的转移动力学，重点研究影响界面处电子转移动力学的关键因素与影响规律。并通过理论计算研究钙钛矿材料的激发态动力学和载流子输运行为，与实验结果相比较，深入了解该类材料的激发态动力学性质。

二、可行性分析

1. 本人博士期间工作基础：

本人博士期间从事的是聚合物太阳能电池材料的激发态与光生电荷动力学的研究，利用多种时间分辨超快光谱研究了有机光伏材料的激发态性质以及光电转换动力学过程。通过研究共价键连接的富勒烯衍生物与与聚(3-己基噻吩)共混体系的光生电荷动力学，发现通过共价键连接调控富勒烯衍生物的适度聚集有利于电荷分离、有效抑制电荷复合。研究了新型窄带共聚物材料在溶液中的高分子链构象以及激发态性质，发现在 D-A 型共聚物的给体端引入间位烷氧基苯基基团，明显增强单线态激子向三线态激子的转变，并且溶剂选择可以调控聚合物分子的溶液构象以及光学活性层的形貌，从而优化其光电转换过程。通过比较对位、间位烷氧基取代的共聚物的形貌和超快光生电荷动力学过程，发现烷氧基在亚苯基上的取代形式

博
士
后
工
作
的
研
究
计
划

	<p>明显影响分子平面性，揭示了烷氧基对位取代形式的分子在电荷生成和复合抑制方面存在明显优势。</p> <p>2. 1011 研究组研究方向与实验条件</p> <p>1101 课题组主要从事分子激发态动力学、复杂分子体系化学动力学等方面的研究，具有泵浦-探测飞秒瞬态吸收光谱仪、纳秒瞬态吸收光谱仪以及时间分辨荧光单光子计数器等激发态动力学测试的必备仪器。韩克利研究员在激发态动力学研究中积累了丰富的经验并取得了众多非常杰出的科研成果。此外，1101 组还具有丰富的计算资源，并且在激发态动力学的研究中取得了一系列重要进展，在此基础上可以进行钙钛矿材料中激发态性质的预测与电荷传输机制的探索研究。</p> <p>因此，本项目具备了完成拟定研究内容的技术条件、理论基础和相关的前期研究积累。</p> <p>三、创新性研究意义</p> <p>尽管近年来钙钛矿型太阳能电池的效率逐年提高，但是对于钙钛矿材料受光激发后产生的激发态的基础动力学层面的研究仍相对匮乏，对其本身的光物理性质缺乏系统的研究，特别是整个体系涉及的影响激发态动力学因素仍不完全明确。超快光谱可用于研究从飞秒到微秒等多种时间尺度的反应过程，是研究光电材料中超快激发态电荷产生、复合等过程的重要手段，阐明这些过程的激发态动力学机制对于理解该类电池工作机理和提高其光伏性能具有重要的科学意义。</p> <p>该申请项目将有机-无机杂化钙钛矿光电材料研究的前沿领域和复杂体系超快动力学研究的前沿领域相结合，围绕着提高光伏体系自由电荷的初始浓度和光电转换效率这一核心目标，通过实验与理论相结合的方式，研究钙钛矿相关光电材料的激发态动力学性质，重点开展钙钛矿型太阳电池材料光电转换过程的相关基元动力学过程的研究。本项目综合了多种先进的超快光谱技术，在跨越飞秒至微秒的宽时域以及可见至近红外区的宽频域上开展激发态动力学研究，有效地分析光伏材料的原初电荷产生和复合以及光物理性质。此外，在理论研究方面，开展针对钙钛矿材料及其复合材料的激发态动力学与电荷传输动力学的理论分析与模拟，通过计算机实现对该类材料激发态性质和动力学过程的预测与分析等。</p> <p>综上所述，该项目将加深对钙钛矿光伏体系中光电转换基元过程的主要动力学特征以及相关光电材料的激发态性质的认识，有利于发现影响电池体系光伏性能的决定性因素，揭示钙钛矿光伏体系中光电转换的激发态动力学机制，并为光电器件学家和光电材料合成学家提供新思路 and 参考性建议。</p> <p>参考文献：</p> <p>[1] W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok. <i>Science</i> 2015, 348, 1234. [2] C. S. Ponseca, T. J. Savenije, M. Abdellah, K. Zheng, et al. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2014, 136, 5189. [3] T. C. Sum, N. Mathews, G. Xing, S. S. Lim, W. K. Chong, et al. <i>Acc. Chem. Res.</i> 2016, 49, 294. [4] J. A. Christians, P. A. Miranda Herrera, P. V. Kamat. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2015, 137, 1530. [5] D. Yang, X. Zhou, R. Yang, Z. Yang, W. Yu, X. Wang, C. Li, et al. <i>Energy Environ. Sci.</i> 2016, 9, 3071 [6] W.-Q. Deng, L. Sun, J.-D. Huang, S.-H. Wen, K.-L. Han, et al. <i>Nature Protocols</i> 2015, 10, 632.</p>
本人承诺	<p>本人承诺：申请表所填内容均真实可靠。对因虚报、伪造等行为引起的后果及法律责任均由本人承担。</p> <p>本人签字：_____ 年 月 日</p>