

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Uppkonvertering av fotonenergier i fastfas: Nya material för att bryta Shockley-Queisser gränsen	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Photon upconversion under diffusion free conditions: Breaking the Shockley-Queisser limit for solar energy devices	
Universitet/högskola/företag Chalmers tekniska högskola	Avdelning/institution Kemi och kemiteknik
Adress 412 96 Göteborg	
Namn på projektledare Bo Albinsson	
Namn på ev övriga projektdeltagare	
Nyckelord: 5-7 st Solenergi, Solel, Solbränslen, Foton uppkonvertering, Triplett-triplett annihivering	

Förord

Forskningsprojektet ”Uppkonvertering av fotonenergier i fastfas: Nya material för att bryta Shockley-Queisser gränsen”, finansierat av energimyndigheten genom dess anslag till energiinriktad grundforskning, har bedrivits på Chalmers tekniska högskola och har som syfte att utveckla metoder som kan ändra solljusets frekvens för att bättre passa en specifik solenergiapplikation. Genom den fotofysikaliska processen triplett-triplett annihivering kan fotonenergier uppkonverteras och detta kan leda till markanta ökning av effektiviteten hos solenergiapplikationen. Projektet har dels tagit fram kunskap om hur dessa processer kan implementeras i fastfasmaterial dels utvecklat effektiv uppkonvertering av synligt ljus till UV-området.

Innehållsförteckning

Sammanfattning	2
Summary	2
Inledning/Bakgrund	2
Genomförande	3
Resultat	3
Diskussion.....	4
Publikationslista.....	5
Referenser, källor.....	6
Bilagor	6

Sammanfattning

Detta projekt avser att utveckla strategier för att möjliggöra användning av hela solspektrumet genom att ändra ljusets frekvens så att det bättre passar en specifik solenergiapplikation, tex. en solcell med ett visst bandgap. Specifikt har tekniker för att uppkonvertera fotoner i fastfas och att uppkonvertera synligt ljus till ultraviolett (UV) ljus genom triplett-triplettannihilation (TTA-UC) utvecklats, och en rad spännande resultat har uppnåtts. Vi har visat hur man genom att sammankoppla molekylerna och polymerer som utför TTA-UC kan uppnå hög effektivitet i processen. Vidare har helt nya uppkonverteringsmolekyler utvecklats som med stor effektivitet kan uppkonvertera synligt ljus till UV-ljus, en process som kommer att kunna få stor betydelse för framtida solbränsleteknologier. Uppkonvertering har även studerats och uppnåtts med hjälp av kvantprickar som är nanometerstora halvledarpartiklar med unika spektroskopiska egenskaper. En av målsättningarna med projektet var att utveckla ett tekniskt koncept, men många fundamentala frågeställningar måste besvaras innan praktisk användning av dessa processer kan realiseras. Vi anser att fortsättningen av det här beskrivna projektet kommer att få mycket stort genomslag genom att forma framtidens solenergitknologier.

Summary

This project aims to develop strategies to enable productive use of the entire solar spectrum by tuning the light frequencies to the requirements of specific solar energy conversion materials. We have specifically shown how the efficiency for TTA-UC is significantly improved when the components of the upconverting materials are linked together. Furthermore, new molecules capable of efficiently upconverting visible solar light to UV-light have been developed, a process that is expected to become instrumental for the future development of solar fuels. Upconversion has also been studied and achieved with quantum dots, nanometer sized semiconducting particles with unique spectroscopic properties. One of the goals of the project was to develop technical implementations and, while the successful assembly of such systems into devices is a prerequisite for future implementations, many fundamental questions remain to be answered before it can be realized in any practical settings. We believe that the continuation of this project will have enormous impact in shaping future solar energy technologies.

Inledning/Bakgrund

Projektet, som har bedrivits på Chalmers tekniska högskola, syftar till en ny teknologi som tar till vara de delar av solljuset som antingen har för lång eller för kort våglängd för att utnyttjas effektivt i en primär solenergiprocess (solcell eller solbränsle). Vi utvecklar supramolekylära system som genom sin förutbestämda organisation i rummet kan driva processerna uppkonvertering genom triplett-triplett annihilation ("fotonfusion" – TTA-UC) och nedkonvertering genom singlett-fission (SF) för att tillvara detta ljus. Båda dessa forskningsområden är

mycket heta och antalet vetenskapliga artiklar och forskargrupper verksamma inom området har ökat dramatiskt under projektiden. Inom TTA-UC har utvecklingen framför allt varit inriktad mot att designa molekylära system där den inneboende syrekänsligheten hos de fysikaliska processerna kan bemästras genom högviskösa matriser. Relativt imponerande verkningsgrader har åstadkommit genom en kompromiss mellan nödvändig molekylär rörlighet och samtidig begränsning av syretillgängligheten. Dock har ännu ingen lyckats att göra uppkonvertering i helt fasta material då detta kräver supramolekylär design där komponenterna hålls samman i ett molekylärt komplex. Att framställa sådana komplex är ett av de långsiktiga målen för vårt projekt och vi har under projektiden närmat oss detta mål från flera håll. Vi och andra har också gjort omfattande ansträngningar för att utveckla system som effektivt kan uppkonvertera synligt ljus till UV-ljus eftersom detta kan anses vara ett mycket viktigt framtida användningsområde för fotonuppkonvertering.

Genomförande

Medverkande senior forskare: Professor Bo Albinsson (projektledare).

Medverkande Doktorander, Postdocs och Forskare: Dr Fredrik Edhborg (doktorand under projektiden), Dr Axel Olesund (doktorand under projektiden), Dr Hakan Bildirir, Dr Pankaj Bharmoria och Dr Lili Huo.

Projektet har bedrivits i samarbete med framför allt Professor Kasper Moth-Poulsen som har bidragit med syntetisk kompetens. Eftersom forskningsområdet har genomgått snabba förändringar har vi behövt ändra inriktning under projektets gång för att maximera relevansen. Vi har fokuserat projektet på två huvudområden: (1) Uppkonvertering i supramolekylära komplex (molekylära såväl som kvantprickar) och (2) Uppkonvertering av synligt ljus till UV-ljus. Två doktorer har disputerat inom projektet (Axel Olesund, 2023 och Fredrik Edhborg, 2021). Alla de mål som nämns i beslutet har uppnåtts, åtminstone delvis, och en kortfattad genomgång av resultaten följer nedan.

Resultat

Uppkonvertering i supramolekylära komplex.

De allra flesta studier av TTA-UC har gjorts med molekyler som fritt diffunderar i lågviskösa lösningar. Detta för att möjliggöra effektiv kontakt dels mellan sensibiliseringsmolekylerna (S) och molekyler som skall annihilera (A) dels för att A-molekylerna skall kunna kollidera under tiden de är exciterade (typiskt kortare än en millisekund). Dessa lösningsbaserade system kan fås att fungera mycket effektivt under vissa förhållande men är opraktiska för tillämpningar och är dessutom mycket känsliga för upplöst molekylärt syre. Ett av målen för projektet har därför varit att utveckla effektiva intramolekylär system för att möjliggöra fasta material som uppkonverterar ljus till kortare våglängder. Vi har studerat dessa frågor intensivt ur flera synvinklar, allt ifrån mekanistiska studier till mer praktiska angreppssätt. Vi visade redan 2016 att sammanlänkade

molekyler mer effektivt genomgår triplett-triplett annihilation.¹ En fördjupad studie la för handen hur, i detalj, sammanlänkningen (topologin) styr dessa processer.² Vi har dessutom visat att det finns en stor effektivitetsökning i sensibiliseringsreaktion om S- och A-molekylerna är bundna till varandra.³ Ett problem med att sätta samman S- och A-molekylerna i supramolekylära komplex är att den uppkonverterade fotonenergin kan transporteras tillbaka från A till S om avståndet dem emellan är litet ($< 50 \text{ \AA}$).⁴ Lösningen blir då att göra tillräckligt stora molekylära komplex i vilka excitationenergin transporteras via snabb excitonmigration istället för genom diffusion och där avståndet mellan S- och A-molekylerna är tillräckligt stort.⁵ Dessa studier av intramolekylär uppkonvertering har sammanfattats i en mycket väl citerad översiktsartikel.⁶ En viktig aspekt för framtida användning av fotonuppkonvertering för solceller är att bemästra uppkonvertering från nära infrarött ljus (som inte absorberas av kiselceller) till synligt ljus och dessa processer har också diskuterats och publicerats i viss omfattning.^{7, 8}

Uppkonvertering av synligt ljus till UV-ljus

Inom projektet har vi också utvecklat användning av kvantprickar för att sensibilisera uppkonverteringsprocessen. Eftersom kvantprickarna i sig inte har speciellt lång exciterad livslängd blev det nödvändigt att på deras yta adsorbera organiska molekyler som fungerar som en långlivad mellanstation av excitationenergin vid överföringen mellan S-kvantpricken och de annihileraende molekylerna. Dessa kvantprickssystem har specifikt utvecklats för att uppkonvertera synligt ljus till UV-området men angreppssättet är generellt och kan användas inom andra våglängdsområden.⁹ Uppkonvertering till UV-området är viktigt eftersom detta kan möjliggöra högenergi fotokemi som drivs av synligt ljus. I naturligt solljus finns det stor tillgång till synligt ljus men mycket lite UV-ljus och många viktiga fotokemiska processer, däribland vattensplittring till vätegas och syrgas, kräver det energirika UV-ljuset. Vi har därför lagt stor vikt i att utveckla effektiv uppkonvertering till UV-området och lyckades under 2021 visa 17 % effektivitet vilket är nära 10 gånger högre än vad som var möjligt för bara några år sedan.¹⁰ Vi planerar nu att demonstrera hur detta uppkonverterade ljus kan användas för att med solljuset driva fotokemiska reaktioner som annars kräver UV-ljus.

Diskussion

Solenergi kommer utan tvekan att få en ökad betydelse i energisystemen, både i Sverige och globalt. På lång sikt är det endast solenergi som kommer att fullständigt kunna ersätta alla våra nuvarande energikällor, men för det krävs innovationer inom framför allt energilagring. Ökad effektivitet hos solceller och annan solenergiteknologi är också mycket viktigt eftersom solenergi har en så stor potential att även relativt små förbättringar av verkningsgraden kommer att få stort genomslag på lång sikt. Vi arbetar med fenomenet fotonuppkonvertering, som har potential att motverka de i särklass största förlusterna i all solenergiteknik, nämligen obalansen mellan solstrålningens breda våglängdsområde (vitt ljus) och solenergimaterialens behov av en specifik

gränsvåglängd (bandgap i fallet med solceller). Projektet har i huvudsak grundforskningskaraktär men möjliga tillämpningar finns inom en snar framtid.

I detta forskningsprojekt har vi inriktat oss på att utveckla fasta material som kan göra fotonuppkonvertering. Detta är relevant ur teknologisk synvinkel eftersom t.ex. en uppkonverterande polymerfilm skulle kunna användas tillsammans med befintlig soletsteknologi. Genom resultaten från projektet har vi en god kunskap om hur detta skulle kunna genomföras, även om faktiska test av kommersiella solceller ännu inte genomförts. Vi har också studerat uppkonvertering av synligt ljus till UV-området för att möjliggöra högenergi fotokemi, såsom vattensplittring på TiO₂. Detta är ett område med stor potential och då speciellt mot bakgrund av det stora framtida behovet av att lagra solenergi över lång tid.

Publikationslista

Projektet har genererat ett antal mycket väl citerade artiklar och flera är diskuterade under resultatredovisningen ovan och en sammanställning återfinns i Bilaga 1. Några höjdpunkter är presenterade i lite mer detalj nedan.

Gray, V.; Moth-Poulsen, K.; Albinsson, B.; Abrahamsson, M., Towards efficient solid-state triplet-triplet annihilation based photon upconversion: Supramolecular, macromolecular and self-assembled systems. *Coord Chem Rev* **2018**, *362*, 54-71.

I denna översiktsartikel diskuterar vi dels vad som var känt om uppkonvertering i fastfas vid tidpunkten (2018) dels vad som är en förväntad utveckling och hur en rad utmaningar inom området kan mötas. Artikeln har fått ca 200 citeringar vilket visar på ett stort genomslag.

Edhborg, F.; Bildirir, H.; Bharmoria, P.; Moth-Poulsen, K.; Albinsson, B., Intramolecular Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion in Diffusionally Restricted Anthracene Polymer. *J Phys Chem B* **2021**, *125* (23), 6255-6263.

Här visar vi hur man kan skapa ett system som effektivt uppkonverterar fotonenergi i (semi)fastfas. En polymer som innehåller antracen-kromoforer fås att bilda ca 500 nm stora nano partiklar. Inom dessa nano partiklar transporteras excitationenergin mycket snabbt och hastigheten för annihilering blir mycket hög jämfört med om motsvarande process sker mellan diffunderande antracennmolekyler. Ett fundamentalt mycket viktigt resultat som kommer att hjälpa oss att utveckla uppkonvertering i fastfas.

Olesund, A.; Johnsson, J.; Edhborg, F.; Ghasemi, S.; Moth-Poulsen, K.; Albinsson, B., Approaching the Spin-Statistical Limit in Visible-to-Ultraviolet Photon Upconversion. *J Am Chem Soc* **2022**, *144* (8), 3706-3716.

I detta sista exempel har vi med god marginal slagit rekordet för uppkonvertering av synligt ljus till UV området. Genom en systematisk studie, väglett av erfarenheter från detta forskningsprojekt, har vi lyckats nå ca 17 % kvantutbyte (max 50 % eftersom två absorberade fotoner krävs för varje uppkonverterad

foton) för uppkonvertering till UV-området. Som jämförelse kan nämnas att motsvarande rekord var ca 2 % innan projektet startade.

Bilagor

Bilaga 1 – Vetenskaplig artiklar publicerade inom projektet under projekttiden.

Referenser, källor

- (1) Dzebo, D.; Borjesson, K.; Gray, V.; Moth-Poulsen, K.; Albinsson, B. Intramolecular Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in 9,10-Diphenylanthracene Oligomers and Dendrimers. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (41), 23397-23406. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07920.
- (2) Olesund, A.; Gray, V.; Martensson, J.; Albinsson, B. Diphenylanthracene Dimers for Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion: Mechanistic Insights for Intramolecular Pathways and the Importance of Molecular Geometry. *J Am Chem Soc* **2021**, *143* (15), 5745-5754. DOI: 10.1021/jacs.1c00331.
- (3) Gray, V.; Borjesson, K.; Dzebo, D.; Abrahamsson, M.; Albinsson, B.; Moth-Poulsen, K. Porphyrin-Anthracene Complexes: Potential in Triplet-Triplet Annihilation Upconversion. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (34), 19018-19026. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06298.
- (4) Gray, V.; Kucukoz, B.; Edhborg, F.; Abrahamsson, M.; Moth-Poulsen, K.; Albinsson, B. Singlet and triplet energy transfer dynamics in self-assembled axial porphyrin-anthracene complexes: towards supra-molecular structures for photon upconversion. *Phys Chem Chem Phys* **2018**, *20* (11), 7549-7558, 10.1039/C8CP00884A. DOI: 10.1039/c8cp00884a.
- (5) Edhborg, F.; Bildirir, H.; Bharmoria, P.; Moth-Poulsen, K.; Albinsson, B. Intramolecular Triplet-Triplet Annihilation Photon Upconversion in Diffusionally Restricted Anthracene Polymer. *J Phys Chem B* **2021**, *125* (23), 6255-6263. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c02856.
- (6) Gray, V.; Moth-Poulsen, K.; Albinsson, B.; Abrahamsson, M. Towards efficient solid-state triplet-triplet annihilation based photon upconversion: Supramolecular, macromolecular and self-assembled systems. *Coord Chem Rev* **2018**, *362*, 54-71. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.011.
- (7) Albinsson, B.; Olesund, A. Untapping solar energy resources. *Nature Photonics* **2020**, *14* (9), 528-530. DOI: 10.1038/s41566-020-0681-2.
- (8) Bharmoria, P.; Bildirir, H.; Moth-Poulsen, K. Triplet-triplet annihilation based near infrared to visible molecular photon upconversion. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (18), 6529-6554. DOI: 10.1039/d0cs00257g.
- (9) Hou, L. L.; Olesund, A.; Thurakkal, S.; Zhang, X. Y.; Albinsson, B. Efficient Visible-to-UV Photon Upconversion Systems Based on CdS Nanocrystals Modified with Triplet Energy Mediators. *Adv Funct Mater* **2021**, *31* (47), 2106198. DOI: ARTN 2106198
10.1002/adfm.202106198.
- (10) Olesund, A.; Johnsson, J.; Edhborg, F.; Ghasemi, S.; Moth-Poulsen, K.; Albinsson, B. Approaching the Spin-Statistical Limit in Visible-to-Ultraviolet Photon Upconversion. *J Am Chem Soc* **2022**, *144* (8), 3706-3716. DOI: 10.1021/jacs.1c13222.