

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Okonventionell soletsteknologi	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Unconventional Technology for Solar Electricity	
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 Björn Sandén, Maria Abrahamsson, Kasper Moth Poulsen, Jerker Mårtensson	
Nyckelord: 5-7 st Solenergi, Solel, Foton uppkonvertering, Foton nedkonvertering, Singlettfission, Triplett-triplett annihilering	

## Förord

Forskningsprojektet ”Okonventionell soletsteknologi”, finansierat av energimyndigheten, 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 de fotofysikaliska processerna triplett-triplett annihilering och singlettfission kan fotonenergier upp- respektive nedkonverteras och detta kan leda till markanta ökningar 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. Projektet har också gjort produktions och miljömässiga avvägningar av användning av kvantprickar i dessa tillämpningar genom framåtsyftande livscykelanalys.

## Innehållsförteckning

Sammanfattning .....	2
Summary .....	2
Inledning/Bakgrund .....	3
Genomförande .....	3
Resultat .....	4
Diskussion.....	5
Publikationslista.....	6
Referenser, källor.....	7
Bilagor .....	7

## 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. Två komplementära processer, singlettfission (SF) och sensibiliserad uppkonvertering genom triplett-triplettannihilation (TTA-UC), som gör ned- respektive uppkonvertering av ljusets frekvens, har undersökts, och en rad spännande resultat har uppnåtts. Vi har visat hur man genom att sammankoppla molekyler 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 kvantprickor som är nanometerstora halvlederpartiklar med unika spektroskopiska egenskaper. Dessa material har även studerats ur ett livscykelperspektiv där produktions och miljöaspekter har undersökts. Slutligen har vi visat hur singlettfission inom ett kovalent bundet komplex beror mycket starkt av komplexets konformation; Denna upptäckt kommer att få stor betydelse för framtida design av system för singlettfission. 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 solenergiteknologier.

## 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. Two complementary physical processes, singlet fission (SF) and sensitized triplet-triplet annihilation upconversion (TTA-UC) doing down- and upconversion, respectively, have been investigated. 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. These materials have also been studied with prospective life-cycle modelling in which production and environmental aspects were investigated. 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 tripplett-tripplett 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 högväskösa matriser. Relativt imponerande verkningsgrader har åstadkommit genom en kompromiss mellan nödvändig molekyllär rörlighet och samtidig begränsning av syretillgängligheten. Dock har ännu ingen lyckats att göra uppkonvertering i helt fasta material då detta kräver supramolekyllär design där komponenterna hålls samman i ett molekyllärt komplex. Att framställa sådana komplex är ett av 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. Inom SF-fältet har också ett antal genombrott skett där imponerande verkningsgrader har uppnåtts både för koncentrerade lösningar av pentacenderivat och i bimolekylära komplex av tetracen. Ingen har dock ännu visat hur dessa processer skall integreras effektivt i solceller så här kvarstår en rad tekniska utmaningar.

## Genomförande

**Medverkande seniora forskare:** Professor Bo Albinsson (projektledare), Professor Björn Sandén, Professor Maria Abrahamsson, Professor Kasper Moth-Poulsen och Professor Jerker Mårtensson.

**Medverkande Doktorander, Postdocs och Forskare:** Dr Fredrik Edhborg, Dr Victor Gray, Dr Rickard Arvidsson, Sanna Wickerts, Dr Hakan Bildirir, Dr Pankaj Bharmoria och Dr Lili Huo.

Projektet har bedrivits i nära samarbete mellan de fem forskargrupperna. Kasper Moth-Poulsen och Jerker Mårtensson har bidragit med syntetisk kompetens, Bo Albinsson och Maria Abrahamsson med spektroskopisk och mekanisk kompetens och Björn Sandén har lett aktiviteter inom framåtsyftande livscykelanalys. Vi har haft frekventa projektmöten (ca 4 per år) där resultat från forskningen redovisats och nya inriktningsbeslut tagits. Eftersom forskningsområdet har genomgått snabba förändringar har vi behövt ändra inriktning under projektets gång för att maximera relevansen. Samtliga forskargrupsledare har varit engagerade i dessa beslut och också deltagit aktivt i handledning av doktorander och postdocs. Vi har fokuserat projektet på tre

huvudområden: (1) Uppkonvertering i supramolekylära komplex (molekylära såväl som kvantprickar), (2) Uppkonvertering av synligt ljus till UV-ljus samt (3) Singlettfission i bimolekylära komplex.

## 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 molekylerna 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 molekyllärt 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 annihilering.<sup>1</sup> En fördjupad studie la för handen hur, i detalj, sammanlänkningen (topologin) styr dessa processer.<sup>2</sup> Vi har dessutom visat att det finns en stor effektivitetsökning i sensibiliseringsreaktion om S- och A-molekylerna är bundna till varandra.<sup>3</sup> Ett problem med att sätta samman S- och A-molekylerna i supramolekylära komplex är att den uppkonverterade fotonenergin kan transporteras tillbaks från A till S om avståndet dem emellan är litet ( $< 50 \text{ \AA}$ ).<sup>4</sup> 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.<sup>5</sup> Dessa studier av intramolekylär uppkonvertering har sammanfattats i en mycket välciterad översiktsartikel.<sup>6</sup> 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.<sup>7, 8</sup>

### 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.<sup>9</sup> 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 vätgas

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.<sup>10</sup> Vi planerar nu att demonstrera hur detta uppkonverterade ljus kan användas för att med solljuset driva fotokemiska reaktioner som annars kräver UV-ljus.

### **Singlettfission i bimolekylära komplex.**

Singlettfission (SF) är en fotofysikalisk reaktion som är den motsatta mot triplet-triplet annihilation. Excitationsenergin på en molekyl delas upp mellan två molekyler och resultatet blir att man får två elektroniskt exciterade tillstånd per absorberad foton och gör på så sätt en slags fotonmultiplikation. Processen är viktig eftersom den, liksom fotonuppkonvertering, kan leda till ökad verkningsgrad hos solceller och annan solenergiteknologi. I vårt projekt har vi koncentrerat ansträngningarna mot att förstå fundamentala förutsättningar för SF. Vi har dels studerat SF på ytor av nanopartiklar med stort bandgap, såsom TiO<sub>2</sub> och ZrO<sub>2</sub>, där Difenylobensofuran (DPBF, en molekyl som uppfyller kraven för SF) adsorberats på partiklarnas yta och vilka efter singlettfission kan fås att injicera elektroner från de två exciterade tillstånden. Processen efterliknar det som händer i en färgämnes sensibiliserad solcell (s.k. Grätzel cell) fast här med fotonmultiplikation.<sup>11</sup> Tydliga skillnader mellan de olika nanopartiklarna visar hur singlettfission skulle kunna fungera i en solcell och där öka verkningsgraden. Det andra studerade systemet är en serie av pentacendimerer (pentacen uppfyller också kraven för SF) där vi genom syntes har varierat den relativa orienteringen av pentacenplanen. Detta har en dramatisk effekt på SF-dynamiken och kunskaper från denna fundamentala studie kan användas för att designa effektivare SF-system.<sup>12</sup>

## **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 fenomen, singlettfission och 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 TiO<sub>2</sub>. Detta är ett område med stor potential och då speciellt mot bakgrund av det stora framtida behovet av att lagra solenergi över lång tid.

### Viktiga spin-off effekter av projektet

Ett mått på hur framgångsrikt projektet varit inom den akademiska världen återspeglas av forskargrupsledarnas meritering. Under projektperioden har Maria Abrahamsson och Kasper Moth Poulsen blivit befordrade till ”fulla” professorer på Chalmers. Kasper har dessutom blivit invald i ingenjörsvetenskapsakademien, fått ett ERC consolidator anslag och blivit tilldelad Gustafssonpriset i kemi från kungliga vetenskapsakademien. Maria leder sedan några år Chalmers materialstyrkeområde och sitter i ledningen för den nystartade Wallenbergfinansierade materialsatsningen (Wallenberg Initiative Material Science for Sustainability). Björn Sandén har under projektperioden blivit ledamot i klimatpolitiska rådet och har där och på annat håll en ökande betydelse genom att påverkare beslutsfattare i energifrågor. Slutligen blev Bo Albinsson invald i kungliga vetenskapsakademien 2019, och är där verksam inom både kemi, fysik och energifrågor.

Under 2021 så utvecklade Maria Abrahamsson, Björn Sandén och Bo Albinsson en kurs med titeln ”Solar Energy - from Photons to Future Societal Impact” som erbjuds inom det så kallade Tracks-initiativet till samtliga Chalmers studenter på mastersnivå. Detta är den första dedikerade solenergikursen på Chalmers och vi hoppas och tror att den kommer bidra till en framtida ingenjörsgeneration med ökade kunskaper om det solenergibaserade energisystemet. Utbildning är en integrerad del av det som en universitetslärare och forskare gör, och även ifall inte detta forskningsprojekt har direkt bidragit till dessa utbildningsaktiviteter så är kursen en positiv sidoeffekt av ett nära samarbete mellan oss i projektet som inte annars hade skett.

### Publikationslista

Projektet har genererat ett antal mycket väl citerade artiklar och flera är diskuterade under resultatredovisningen ovan och en sammanställning återfinns i Bilaga 2. 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. Artikelnen har fått ca 200 citeringar på tre år 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 får att bilda ca 500 nm stora nanopartiklar. Inom dessa nanopartiklar 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 % för fyra år sedan.

Projektet har också resulterat i en doktorsavhandling (Fredrik Edhborg, 2021) och bidragit till två licentiatuppsatser (Axel Olesund (2021) och Sanna Wickerts)

## Bilagor

Bilaga 1 – Administrativ bilaga

Bilaga 2 – Vetenskaplig artiklar publicerade inom projektet

## 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.
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.
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.
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.
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.
  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. *Coordin Chem Rev* **2018**, *362*, 54-71.
  7. Albinsson, B.; Olesund, A., Untapping solar energy resources. *Nature Photonics* **2020**, *14* (9), 528-530.
  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.
  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.
  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.
  11. Sundin, E.; Ringstrom, R.; Johansson, F.; Kucukoz, B.; Ekebergh, A.; Gray, V.; Albinsson, B.; Martensson, J.; Abrahamsson, M., Singlet Fission and Electron Injection from the Triplet Excited State in Diphenylisobenzofuran-Semiconductor Assemblies: Effects of Solvent Polarity and Driving Force. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124* (38), 20794-20805.
  12. Ringström, R.; Edhborg, F.; Schroeder, Z. W.; Chen, L.; Ferguson, M. J.; Tykwinski, R. R.; Albinsson, B., Molecular Rotational Conformation Controls the Rate of Singlet Fission and Triplet Decay in Pentacene Dimers *Chem Sci* **2022**, *Accepted*, DOI: 10.1039/D1SC06285A