



## Complejos de cobalto y cobre como mediadores redox para celdas solares sensibilizadas con tintes

### Cobalt and Copper Complexes as Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells

Marisol Ledezma-Gairaud<sup>1,2</sup>

<https://orcid.org/0000-0002-6815-0094>

Leslie W. Pineda<sup>1,2</sup>

<https://orcid.org/0000-0003-3778-6185>

<sup>1</sup>Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), Universidad de Costa Rica, 11501-2060, San José, Costa Rica.

<sup>2</sup>Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, 11501-2060, San José, Costa Rica.

Autor correspondiente: [leslie.pineda@ucr.ac.cr](mailto:leslie.pineda@ucr.ac.cr)

Enviado el: 12 de mayo de 2025.

Aceptado el 27 de junio de 2025

<https://doi.org/10.59722/rcvn.v3i1.914>

### Resumen

Los mediadores redox son un componente fundamental en la composición química del electrolito en las celdas sensibilizadas con tintes (DSSCs, por sus siglas en inglés), ya que participan en la transferencia de carga entre los electrodos, regeneración del tinte y su propia regeneración; minimizando así la recombinación de carga. En ese contexto, los mediadores redox de complejos de cobalto (II/III) y cobre(I/II) han motivado mucho interés debido a la posibilidad de modulación de las propiedades químicas redox con cambios mínimos en la energía de reorganización entre las geometrías de los complejos durante los procesos de transferencia de carga. Como resultado, se obtienen potenciales redox a valores más positivos en el potencial de circuito abierto ( $V_{OC} > 1$  V) y fotocorrientes de corto circuito ( $J_{SC}$ ) mejoradas. Mediante esta revisión de la literatura, se introducen los componentes y el funcionamiento electrónico, físico y químico de las DSSCs, además, de los mecanismos de transferencia de carga que ocurren. Adicionalmente, se analizan las características químicas de los mediadores redox en electrolitos líquidos en los complejos de cobalto y cobre a través de sus parámetros fotovoltaicos en los dispositivos DSSCs. Además, se proponen algunas perspectivas futuras sobre tópicos de interés en mediadores redox de Co y Cu.

## Palabras clave

Cobalto, cobre, celdas solares sensibilizadas con tinte, mediadores redox, química de coordinación.

## Abstract

Redox mediators, key components within an electrolyte of dye-sensitized cells (DSSCs), enable charge transfer between electrodes, dye regeneration, and its self regeneration, thus minimizing charge recombination. In this context, redox shuttles of cobalt (II/III) and copper(I/II) complexes have attracted much interest due to the possibility of modulating redox chemical properties and minor changes in the reorganization energy between the geometries of such complexes during charge transfer processes. As a result, more positive redox potentials of open-circuit voltage ( $V_{OC} > 1$  V) and improved short-circuit photocurrents ( $J_{SC}$ ) are obtained. This review focuses on the electronic, physical, and chemical components, and functioning of DSSCs, along with the charge transfer mechanisms involved. Further, the chemical features of redox-shuttle-based liquid electrolytes in cobalt and copper complexes are analyzed through their photovoltaic parameters in DSSC devices. We also provide some forward-looking directions about Co- and Cu-based redox shuttles.

## Keywords

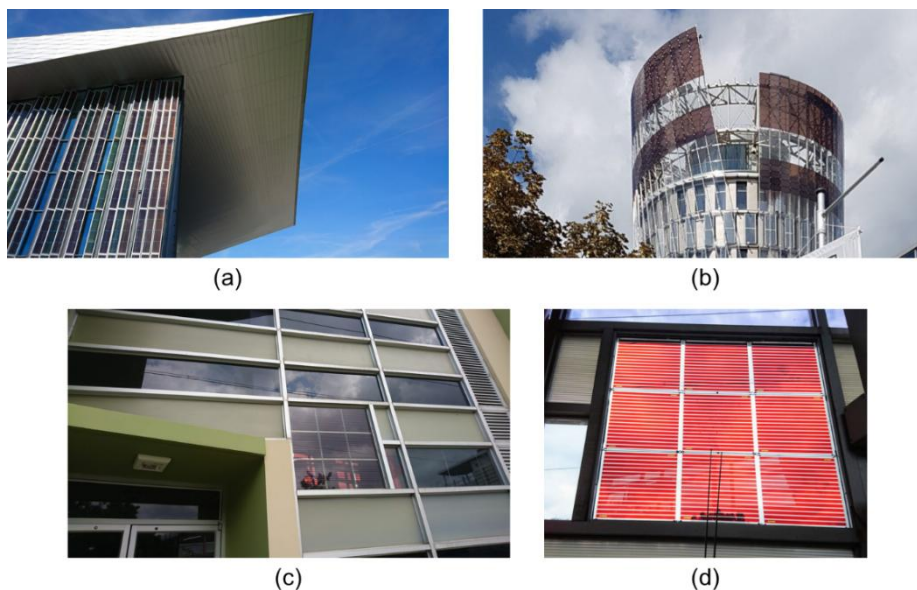
Cobalt, copper, coordination chemistry, dye-sensitized solar cells, redox mediators.

## Introducción

### Tecnologías fotovoltaicas

En general, las tecnologías fotovoltaicas (PV, por sus siglas en inglés) se clasifican en tres generaciones; la primera se basa en las características semiconductoras del silicio cristalino (c-Si), las cuales alcanzan una eficiencia de conversión de energía (PCE, por sus siglas en inglés) mayores a 20 %, siendo ampliamente comercializadas, (Gibson & Hagfeldt, 2011). La segunda generación utiliza películas delgadas de semiconductores como GaAs, CdTe, Cu (In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGS), con PCE de 28.8, 21.2 y 22.6 %; respectivamente, (Polman et al., 2016). En la tercera generación se incluyen las tecnologías emergentes como celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSCs, por sus siglas en inglés), celdas de perovskitas (PSC, por sus siglas en inglés), celdas orgánicas (OPV, por sus siglas en inglés), puntos cuánticos (QD, por sus siglas en inglés) entre otras. Por ejemplo, en DSSCs se ha obtenido una PCE récord de 14.7 %, (Kakiage et al., 2015; Ji et al., 2020), mientras que para una PSC se ha certificado un

27 %, (NREL Best Research-Cell Efficiency Chart, 2025), demostrando el potencial de estas tecnologías asociado a un menor costo en su procesamiento. De modo interesante, las DSSCs suministran más electricidad que las tecnologías basadas en Si o películas delgadas cuando se exponen a condiciones de luz débil o difusa (Liu et al., 2018; Tsai et al., 2018; Yun et al., 2018), de modo que son potenciales candidatas para su empleo en PV integrado a edificaciones (BIPV, por sus siglas en inglés) (Di Carlo et al., 2018; Traverse et al., 2017), automóviles, tecnologías portables (Internet de las cosas, IoT, por sus siglas en inglés), (Lee et al., 2018). A modo de ejemplos como DSSC-BIPV, se destacan la fachada de vidrio del Swiss Tech Convention Center (Figura a) en Lausana, Suiza; el edificio Science Tower (Figura b) en Graz, Austria, y un arreglo de módulos (Figura c-d) en el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), Universidad de Costa Rica (UCR), San José, Costa Rica.



**Figura 1. DSSCs integradas a edificaciones (a) Swiss Tech Convention Center, Lausana. (b) Science Tower, Graz. (c-d) Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ-UCR), San José, Costa Rica.**

Dentro del conjunto de dispositivos PV emergentes, las DSSCs sobresalen como una opción promisoría para diversas aplicaciones. Por tanto, el objetivo de la presente revisión de la literatura es destacar la función del mediador redox (par redox) en la composición química del electrolito, particularmente, los mediadores redox de los complejos de cobalto

(II/III) y cobre(I/II).

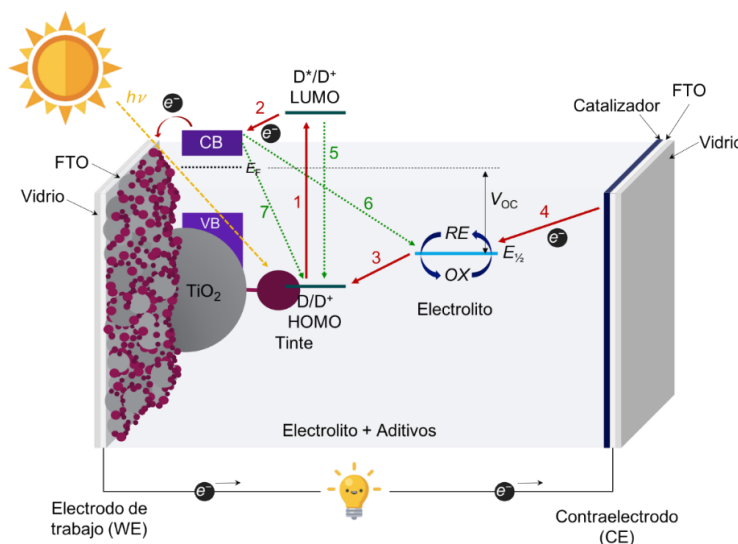
### 1. Celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSCs)

Es importante tener en cuenta que, para las dos primeras generaciones de celdas solares, los procesos de absorción de luz, generación y separación de las cargas ocurren todos en un único material, es decir, en la unión p-n del semiconductor para la generación de fotocorriente. En este contexto, Gerischer introdujo un concepto diferente al de la unión p-n, utilizando una celda fotoelectroquímica (PEC, por sus siglas en inglés) donde los procesos fotoquímicos y físicos se distribuyen en varios materiales. Para ello, las moléculas de un tinte se unen a un óxido metálico semiconductor ( $\text{ZnO}$ ) y un electrolito líquido entre un cátodo y ánodo, (Gerischer, 1966, 1990). Posteriormente, Grätzel y O'Regan, implementaron una película mesoporosa nanoparticulada de  $\text{TiO}_2$  como semiconductor, donde se colocó una monocapa de un tinte de moléculas de rutenio para capturar la luz solar. En este caso, la gran área superficial del semiconductor permitió un anclaje superior de moléculas de tintes, resultando en una mayor respuesta espectral que alcanzó una  $\text{PCE} = 7.1 - 7.9 \%$ , utilizando yoduro-triyoduro mediador redox en el electrolito ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ), (O'Regan & Grätzel, 1991).

### 2. Principio de funcionamiento de una DSSC

En la Figura se presenta el diagrama de una DSSC, la cual contiene las siguientes partes (Benesperi et al., 2018; Gong et al., 2017; Hagfeldt et al., 2010; Tian & Kloo, 2018; Wu et al., 2015): (1) Un vidrio con un óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés), por ejemplo, óxido de indio dopado con estaño,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO, por sus siglas en inglés) u óxido de estaño dopado con flúor,  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (FTO, por sus siglas en inglés) como sustrato para el fotoánodo que permite el paso de la luz y la transferencia de electrones; (2) una capa de un óxido semiconductor mesoporoso nanoparticulado depositado sobre el TCO para el transporte eficiente de electrones; generalmente, se utiliza  $\text{TiO}_2$ ; el cual exhibe tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y broquita, siendo la primera la empleada en dispositivos DSSCs por su mayor banda prohibida de 3.2 eV, (Solera-Rojas et al., 2015, 2018) y una mayor

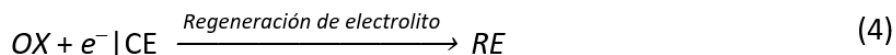
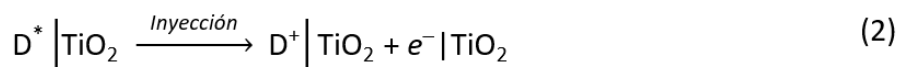
energía de la banda de conducción  $E_{CB}$ , lo que resulta tanto en una mayor energía de Femi  $E_F$  como un potencial de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), (Hagfeldt et al., 2010); (3) una película monomolecular de la molécula de tinte quimiadsorbido en la superficie del semiconductor para la captura de la luz solar y generación de fotoelectrones; (4) también una mezcla de electrolito (mediador redox, aditivos y disolvente) para la regeneración de las cargas en las moléculas de tinte y, finalmente, (5) un contraelectrodo (CE) de ITO o FTO con una película de un catalizador (Pt, grafeno, grafito, poli(3,4-etilendioxitiofeno PEDOT) para la regeneración del par redox y la recolección de los electrones procedentes del circuito externo, (Kakiage et al., 2015; Mathew et al., 2014; Yella et al., 2011) o (Ellis et al., 2013; Kavan, Saygili, et al., 2017). Las interfases 1–3 corresponden al fotoánodo o electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés), la interfase 5 representa el fotocátodo, y entre ambas interfases, la mezcla del electrolito líquido (interfase 4).



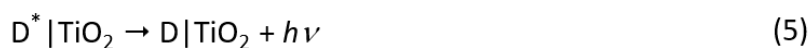
**Figura 2. Diagrama de funcionamiento de una DSSC. Las líneas rojas representan los procesos sin recombinación y las líneas verdes punteadas indican los procesos de recombinación.**

En condiciones de iluminación, la molécula de tinte (D) absorbe un fotón, lo que lleva a un estado excitado de electrones ( $D^*$ ) desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) hasta el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés), como se muestra en la ecuación (1). La molécula de tinte inyecta el electrón excitado en la banda de conducción (CB, por sus siglas en inglés) de la capa de  $TiO_2$ ,

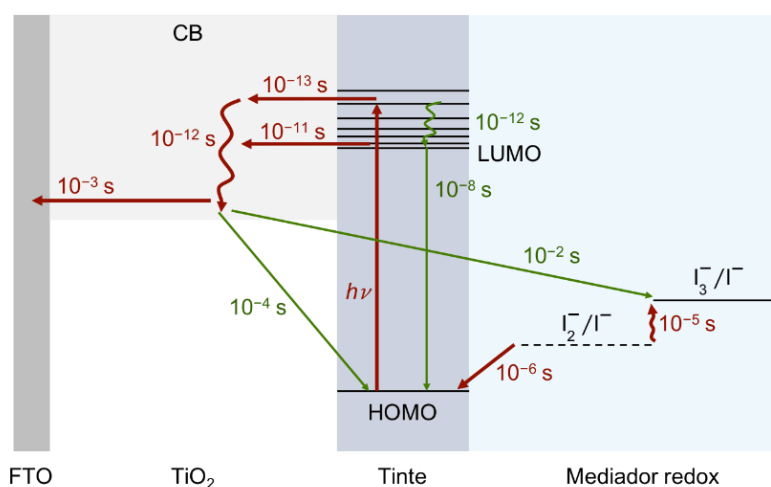
lo que resulta en la oxidación del tinte ( $D^+$ ) [ecuación (2)]; los electrones se difunden por la capa de nanopartículas, hasta que son recolectados por el electrodo del vidrio conductor transparente. Luego los electrones son conducidos por el circuito externo, se efectúa el trabajo y son recibidos por el CE. La forma oxidada de la molécula de tinte ( $D^+$ ) recibe electrones del componente reducido del electrolito ( $RE$ ), el tinte ( $D$ ) se regenera y oxida al electrolito ( $OX$ ) [ecuación (3)]. La forma oxidada del electrolito  $OX$  migra hacia el cátodo (CE) y se regenera ( $RE$ ) con los electrones procedentes del circuito externo [ecuación (4)] (Tian & Kloo, 2018; Wu et al., 2015) (Figura ).



Los procesos (1) a (4) representan un ciclo ideal en el funcionamiento de una DSSC, donde la eficiencia total depende únicamente de la capacidad de absorción de radiación solar por parte del tinte y la eficiencia cuántica de la inyección en la CB del  $TiO_2$ ; sin embargo, también se manifiestan otros procesos no deseados que se presentan en diferente medida según los componentes involucrados, los principales son: el decaimiento no radiactivo del estado excitado al estado basal (5), la recaptura de los electrones en el semiconductor por el sistema redox (6) y la recombinación de los electrones en la CB del  $TiO_2$  con el tinte oxidado  $D^+$  (7).



Además, la separación de carga en las DSSCs está determinada por la cinética de cada uno de los procesos que suceden. En la Figura , se muestra un diagrama de las constantes de velocidad durante los procesos de transferencia electrónica en un dispositivo solar convencional de yoduro/triyoduro con un tinte de rutenio. Entonces, para tener una alta eficiencia en la inyección de los electrones a la CB, el tiempo de inyección debe ser más rápido que el tiempo de relajación del tinte. Según se reporta, se observan valores de tiempo de inyección entre 100 fs a 100 ps, los cuales dependen de las condiciones experimentales, estos son más rápidos que el tiempo de relajación del tinte, que ocurre en un ámbito de ns, (Boschloo & Hagfeldt, 2009; Listorti et al., 2011; Sun et al., 2015). La regeneración del tinte ocurre en el ámbito de  $\mu$ s y compite con la recombinación de los electrones con el tinte oxidado [ecuación (6)] que presenta un ámbito entre  $\mu$ s a ms, y el electrolito oxidado [ecuación (7)] que sucede en un espacio de ms a s, (Boschloo & Hagfeldt, 2009; Hagfeldt et al., 2010). Los electrones inyectados se difunden a través de la capa mesoporosa del  $\text{TiO}_2$ , en un orden de ms a s, la carga es recolectada y extraída en el CE y se utiliza para realizar trabajo eléctrico.



**Figura 3.** Diagrama de las constantes de tiempo en la transferencia de electrones en una celda DSSC con yoduro/triyoduro como par redox electrolito y rutenio como sensibilizante. Las líneas rojas representan los procesos deseados y las líneas verdes indican los procesos de recombinación, (Hagfeldt et al., 2010).



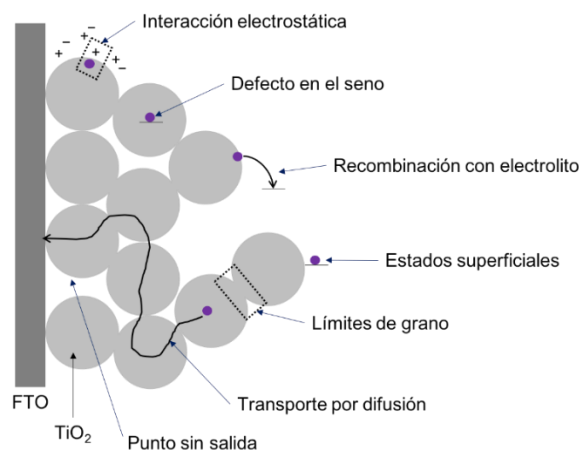
Por otro lado, es de suma importancia la posición de los niveles energéticos en la interfase semiconductor/tinte/electrolito para el buen funcionamiento de las DSSCs. La fuerza motriz del flujo de carga en el dispositivo solar es la diferencia entre el nivel de Fermi ( $E_F$ ) y el potencial redox del electrolito; en un semiconductor no degenerado en equilibrio  $E_F$  se define según la ecuación (8): (Moser, 2010)

$$E_F = E_{CB} + k_B T \ln \left( \frac{n_{CB}}{N_{CB}} \right) \quad (8)$$

Donde  $E_{CB}$  es la energía de borde de la CB,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  = temperatura,  $n_{CB}$  densidad de electrones en la CB y  $N_{CB}$  los estados de densidad efectivos de la CB. En condiciones experimentales en oscuridad el nivel de Fermi del  $TiO_2$  es igual al potencial redox del electrolito y no hay un flujo neto de corriente; cuando se coloca bajo iluminación el dispositivo, el  $E_F$  sube, la concentración de electrones aumenta en el semiconductor y se obtiene trabajo eléctrico producto de la fuerza motriz de los electrones, (Feldt, 2013; Moser, 2010). Además, la posición del  $E_{CB}$  depende de la carga superficial del semiconductor y moléculas dipolares adsorbidas que causan desplazamiento en el  $E_F$ , (Hagfeldt et al., 2010).

El transporte de electrones dentro del semiconductor ocurre por un proceso de difusión, es decir, existe un gradiente en la concentración de electrones que genera el transporte (Cao et al., 1996; Könenkamp, 2000), el cual depende de la intensidad de la luz incidente, concentración de electrones y el  $E_F$  del  $TiO_2$ . Este transporte se ha explicado según un modelo de trampas múltiples (MT, por sus siglas en inglés), en donde se considera que los electrones están atrapados en estados localizados debajo de la CB del cual solo pueden escapar por activación térmica, (van de Lagemaat & Frank, 2000). Estas trampas se localizan en el interior del óxido, fronteras de granos, interfase  $TiO_2$ /electrolito, entre otros (Figura ). El transporte electrónico va a estar influenciado por las características físicas de la película, por ejemplo, una mayor porosidad lleva a más puntos sin salida, es decir, se tienen partículas con menos vecinos donde los electrones podrían recombinarse, (Hagfeldt et al., 2010).





**Figura 4. Diagrama de transporte electrónico en el electrodo de  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, mostrando posibles trampas que ralentizan la difusión, (Hagfeldt et al., 2010).**

El transporte del mediador redox es impulsado por difusión debido a que los electrolitos típicos tienen altas conductividades y fuerzas iónicas, de modo que la influencia del campo eléctrico y transporte por migración es despreciable, (Wu et al., 2015). El potencial redox o  $E_{F,\text{redox}}$  del electrolito está dado por la ecuación de Nernst (9) en escala de energía (eV) para un proceso de un electrón, (Feldt, 2013).

$$E_{F,\text{redox}} = E_{F,\text{redox}}^{0'} - k_B T \ln \left( \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right) \quad (9)$$

Donde  $E_{F,\text{redox}}^{0'}$  es el potencial formal del par redox y  $c_{\text{ox}}$  y  $c_{\text{red}}$  las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

## 2.2 Teoría de Marcus para las reacciones de transferencia de carga

La cinética de las reacciones de transferencia de carga se ha explicado según la teoría de Marcus, desarrollada para reacciones de transferencia de electrones (ET, por sus siglas en inglés) de esfera externa, donde se asume que las especies químicas solo cambian su carga debido al salto de un electrón de una especie a otra sin cambios estructurales; posteriormente, se amplió la teoría a reacciones de esfera interna tomando en cuenta cambios en la geometría y distancias de las especies, (Feldt, Lohse, Kessler, Nazeeruddin,

Grätzel, et al., 2013). Según esta teoría, para que ocurra una reacción redox, las especies donadoras y aceptoras deben difundirse entre sí, llevando a la formación de un complejo precursor P, el cual se transforma en un complejo sucesor S después de la transferencia de electrones, (Feldt, 2013). Los estados S y P se describen por curvas de potencial parabólico, (Figura ). La velocidad ET ( $k_{ET}$ ) de acuerdo a la teoría de Marcus, se describe según la ecuación (10), donde  $H_{AB}$  es el acoplamiento electrónico;  $\lambda_{in}$  es la energía de reorganización que representa la energía necesaria para transformar la configuración nuclear del reactivo y disolvente en el producto, siendo  $\lambda_{in}$  una suma de dos procesos: el reordenamiento vibracional debido a la ET y la reorganización de la esfera de solvatación; y  $\Delta G^\circ$  la energía libre que acompaña el proceso, (Feldt, Lohse, Kessler, Nazeeruddin, Grätzel, et al., 2013).

$$k_{ET} = \frac{|H_{AB}|^2}{\sqrt{4\pi\lambda_{in}k_B T}} \cdot e^{-\left(\frac{(\Delta G^\circ - \lambda_{in})^2}{4\lambda_{in}k_B T}\right)} \quad (10)$$

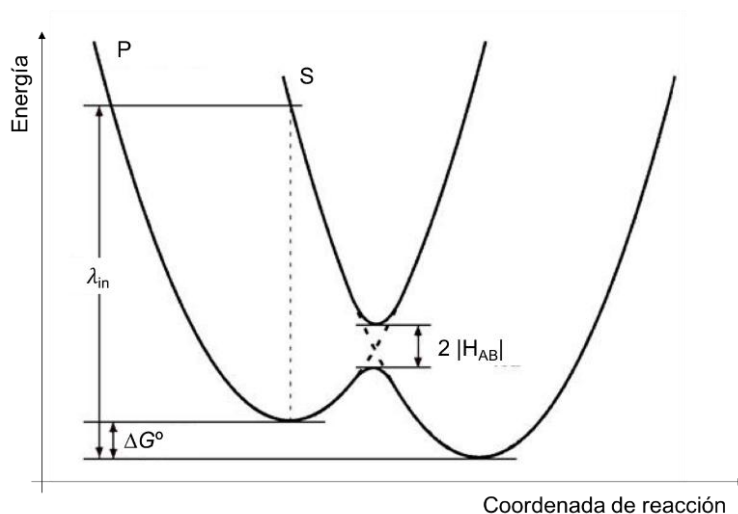
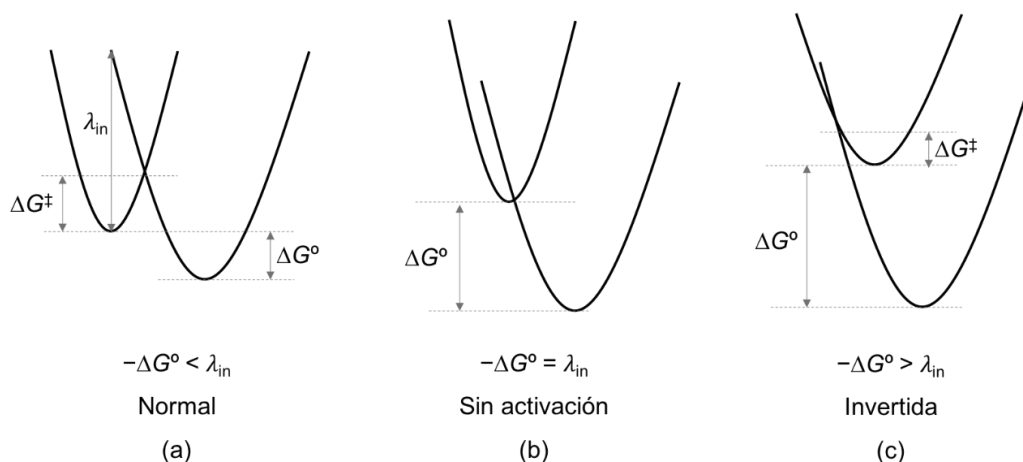


Figura 5. Diagrama de energía de la reacción de transferencia de electrones, según la teoría de Marcus.

De esta forma, se predicen tres regímenes cinéticos (Figura ), dependiendo de la fuerza motriz de la reacción, ET (Feldt, 2013): (i) Régimen normal para fuerzas motriz pequeñas ( $-\Delta G^\circ < \lambda_{in}$ ) donde el proceso está activado térmicamente y favorecido por un aumento en la fuerza motriz (Figura a); (ii) régimen sin activación ( $-\Delta G^\circ = \lambda_{in}$ ) donde no se puede obtener ganancia en la velocidad cambiando la fuerza motriz (Figura b); (iii) régimen

invertido ( $-\Delta G^{\circ} > \lambda_{in}$ ), donde el proceso se ralentiza al aumentar la fuerza motriz (Figura c). Por tanto, es una ventaja sintetizar complejos con energías de reorganización bajas y potenciales suficientemente positivos para mejorar las eficiencias en los dispositivos optoelectrónicos.



**Figura 6.** Regímenes de Marcus para reacciones redox, donde  $\Delta G^{\ddagger}$  representa la energía de activación del proceso, (Feldt, 2013).

### 3. La función del electrolito en una DSSC

El electrolito se encarga del transporte de carga entre los electrodos, de la regeneración del tinte y de su auto regeneración durante el ciclo de operación, los cuales influyen en la PCE y la estabilidad a largo plazo de los dispositivos DSSCs, (Hamann & Ondersma, 2011). Las PCE se determinan por los siguientes parámetros fotovoltaicos: la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{SC}$ ), el potencial de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), y un factor de llenado ( $FF$ , por sus siglas en inglés). Por tanto, dichas magnitudes son afectadas significativamente según el electrolito a utilizar y, por las interacciones en las interfases semiconductor/tinte/electrolito/CE, (Cong et al., 2012; Wu et al., 2015). La  $J_{SC}$  puede ser influenciada por el transporte del par redox en la celda solar; en cambio, el  $FF$  puede ser afectado por el transporte de carga en el electrolito y la habilidad catalizadora de transferir los electrones hacia el componente OX del sistema redox por el catalizador depositado en el CE [ver ecuación (4)]; y el  $V_{OC}$  se verá repercutido de modo significativo por el potencial redox del electrolito, (Wu et al., 2015). En este contexto, el  $V_{OC}$  se define como la diferencia

entre el cuasi-nivel de Fermi del  $\text{TiO}_2$  ( $E_F$ ) y el potencial redox ( $E_{\text{redox}}$ ) del electrolito [ecuación (11)] y estará influenciado por varios procesos: el nivel de irradiación, propiedades de la CB según el semiconductor, la eficiencia en la inyección de los electrones del tinte a la CB, la velocidad de pérdida de energía por la recombinación de los fotoelectrones y el potencial redox del electrolito, (Hamann, 2012; Tian & Sun, 2011).

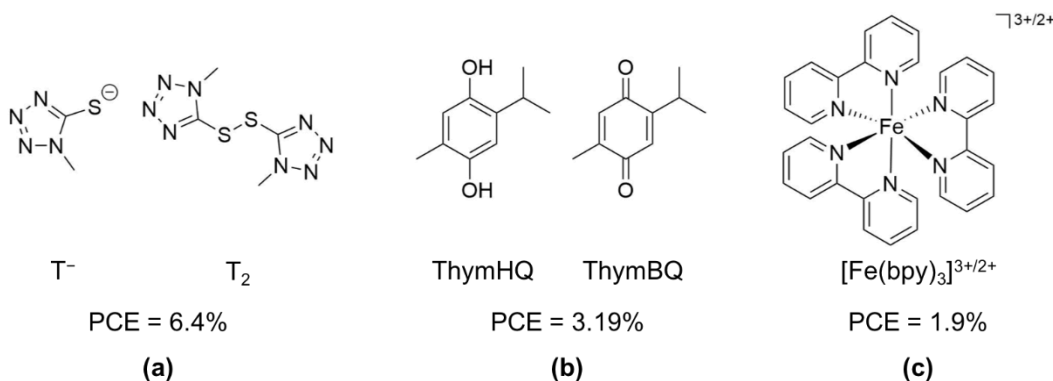
$$V_{\text{OC}} = E_F - E_{\text{redox}} \quad (11)$$

A continuación, se especifican algunas de las características químicas y físicas en el electrolito y los mediadores redox para DSSCs (Hamann, 2012; Tian & Sun, 2011; Wu et al., 2008, 2015): (i) Potencial redox flexible que pueda ajustarse a los niveles energéticos del tinte y, así, minimizar pérdidas debido a la regeneración, (ii) coeficiente de difusión alto (alta conductividad) con buen contacto entre las fases de la capa del semiconductor/tinte y el CE, (iii) comportamiento dual que permita una rápida regeneración del tinte y, al mismo tiempo, una velocidad lenta de recombinación, (iv) no exhibir una absorción significativa en la región visible (coeficiente de extinción molar ( $\epsilon$ ) bajo) para evitar competitividad con la absorción del tinte, (v) estabilidad química, térmica, óptica, electroquímica e interfacial (que no cause la desorción o degradación del tinte). Los electrolitos para DSSCs se clasifican en tres categorías: líquidos, cuasi-sólidos y sólidos, en esta revisión bibliográfica solo se discutirán los electrolitos líquidos, los cuales tienen tres componentes: El disolvente, el mediador redox y los aditivos (por ejemplo: bis(trifluorometanosulfonimida) de litio (LiTFSI) y 4-*tert*-butilpiridina, *t*-BP).

#### 4. Mediadores redox en el electrolito

El par redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  ha sido ampliamente estudiado desde el inicio de las DSSCs, el cual muestra una rápida regeneración del tinte y una recombinación lenta, buena solubilidad, alta conductividad y una penetración favorable en los poros del semiconductor, (Boschloo & Hagfeldt, 2009). Con este sistema se ha alcanzado una PCE de hasta 12.4 % (Zeng et al., 2020; Zou et al., 2022). Sin embargo, el  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  ha mostrado ser corrosivo a los sellantes utilizados en las DSSCs, lo que dificulta el ensamblaje y sellado de dispositivos con mayores

áreas. Adicionalmente, dichas especies presentan una alta presión de vapor que provoca una rápida evaporación, y absorben en la región visible del espectro electromagnético. Como resultado, se tiene una disminución en la fotocorriente (Wu et al., 2015). Lo anterior limita la posibilidad de aumentar el  $V_{OC}$ , y genera un desajuste o pérdida de potencial (aproximadamente 0.8 V) entre el potencial redox de un tinte típico ( $\sim 1.1$  V vs. Electrodo Normal de Hidrógeno, NHE, por sus siglas en inglés) y el potencial del  $I^-/I_3^-$  ( $\sim 0.3$  V vs. NHE), (Cong et al., 2012; Hamann, 2012; Tian & Sun, 2011). También, el mecanismo de regeneración procede por procesos complejos de transferencia de cargas múltiples, en los cuales se pierde más potencial en el dispositivo fotovoltaico, (Boschloo & Hagfeldt, 2009). Según la teoría de Marcus, es posible requerir de una fuerza motriz para la regeneración rápida del tinte de 0.2 – 0.3 eV para reacciones de ET de un electrón. Por lo tanto, los pares redox de un electrón ofrece una vía de regeneración directa y menos energética, los cuales permiten obtener valores altos de  $V_{OC}$ , (Vlachopoulos et al., 2018). Lo anterior ha llevado al desarrollo de nuevos electrolitos, con potenciales redox más positivos que permitan obtener mayores  $V_{OC}$  y, por ende, mejores PCE. Se han investigado diversos mediadores redox, incluyendo parejas inorgánicas de halógenos como  $Br^-/Br_3^-$ , (Wang et al., 2005) pseudohalógenos  $SeCN^-/[SeCN]_3^-$ , (Wang et al., 2004)  $SCN^-/[SCN]_3^-$ , (Oskam et al., 2001) compuestos orgánicos como  $T_2/T^-$  (Figura a), (Wang et al., 2010), hidroquinonas/benzoquinonas ThymHQ/ThymBQ (Figura b), (Flores-Díaz et al., 2018) y complejos de metales de transición de un electrón como  $Fe(bpy)_3^{3+/2+}$  ( $bpy = 2,2'$ -bipiridina) (Figura c) el cual presenta el mayor potencial de circuito abierto reportado ( $V_{OC} = 1.4$  V), (Rodríguez et al., 2018) y compuestos de Co(II/III) y Cu(I/II). Notablemente, los dos últimos complejos reportan las mejores eficiencias en DSSC y, por tanto, son los más aplicados en esta área de investigación.



**Figura 7. Compuestos como pares redox: orgánicos (a)  $T_2/T^-$ , (b) ThymHQ/ThymBQ y complejo de transición (c)  $Fe(bpy)_3^{3+/2+}$ .**

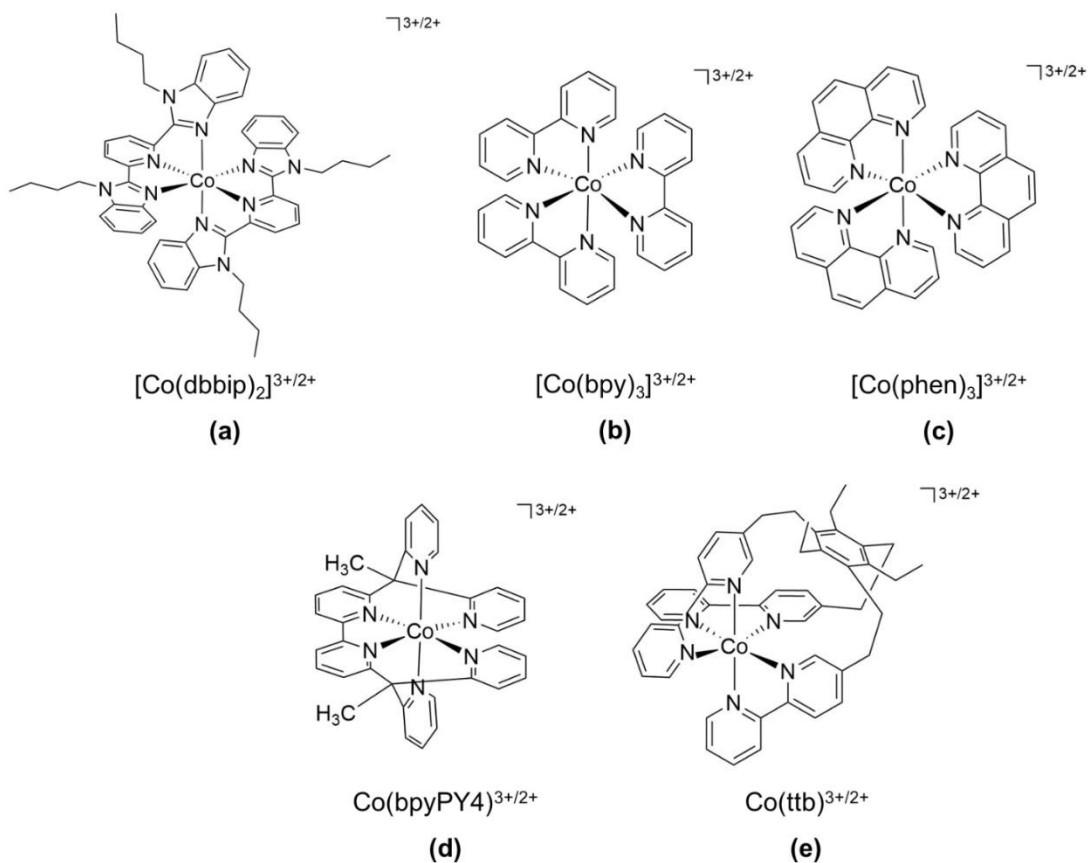
## 5. Mediadores redox de cobalto en DSSCs

Nusbaumer *et al.* (2001) reportaron el primer complejo de cobalto para DSSCs, utilizando  $[Co(dbbip)_2]^{3+/2+}$  (dbbip = 2,6-bis(1'-butilbenzimidazol-2'-il)piridina) (Figura a); PCE = 2.2 %; sin embargo, el complejo presenta problemas de difusión dentro de la celda DSSC, limitando así su funcionamiento. Posteriormente, el mayor avance se dio con la introducción de tintes orgánicos con valores altos de  $\epsilon$ , Feldt *et al.* (2010), utilizando  $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$  (Figura b) como mediador redox y D35 (Figura a) como tinte, (PCE = 6.7 % y  $V_{OC}$  = 0.92 V). Con el uso de dicho tinte orgánico con grupos voluminosos, los procesos de recombinación disminuyen y favorecen el transporte de masa. Mientras que con el tinte orgánico Y123 (Figura b), Tsao *et al.* (2012) se obtiene una PCE = 8.8 % con el complejo  $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$ . Posteriormente, Grätzel y colaboradores sintetizaron el tinte tipo D- $\pi$ -A, YD2-o-C8 (Figura c) diseñado para retardar la velocidad de recombinación de los electrones en la CB del  $TiO_2$  con el electrolito  $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$ , y se obtuvo un fotovoltaje alto cercano a 1 V. De esta manera, la cosensibilización con Y123 (Figura b) amplía el ámbito de absorción del dispositivo DSSCs, con un notable PCE = 12.3 % (Yella *et al.*, 2011). Luego, Mathew *et al.* (2014) diseñaron un tinte porfirínico SM315 (Figura d), el cual maximiza la compatibilidad con el par redox  $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$  y mejora las propiedades de absorción de luz en el dispositivo, con lo que se alcanzó una PCE = 13 % y un  $V_{OC}$  = 0.91 V. Hanaya y colaboradores han reportado, hasta el presente, la mejor PCE en la literatura de 14.3 %, con un mediador redox  $[Co(phen)_3]^{3+/2+}$

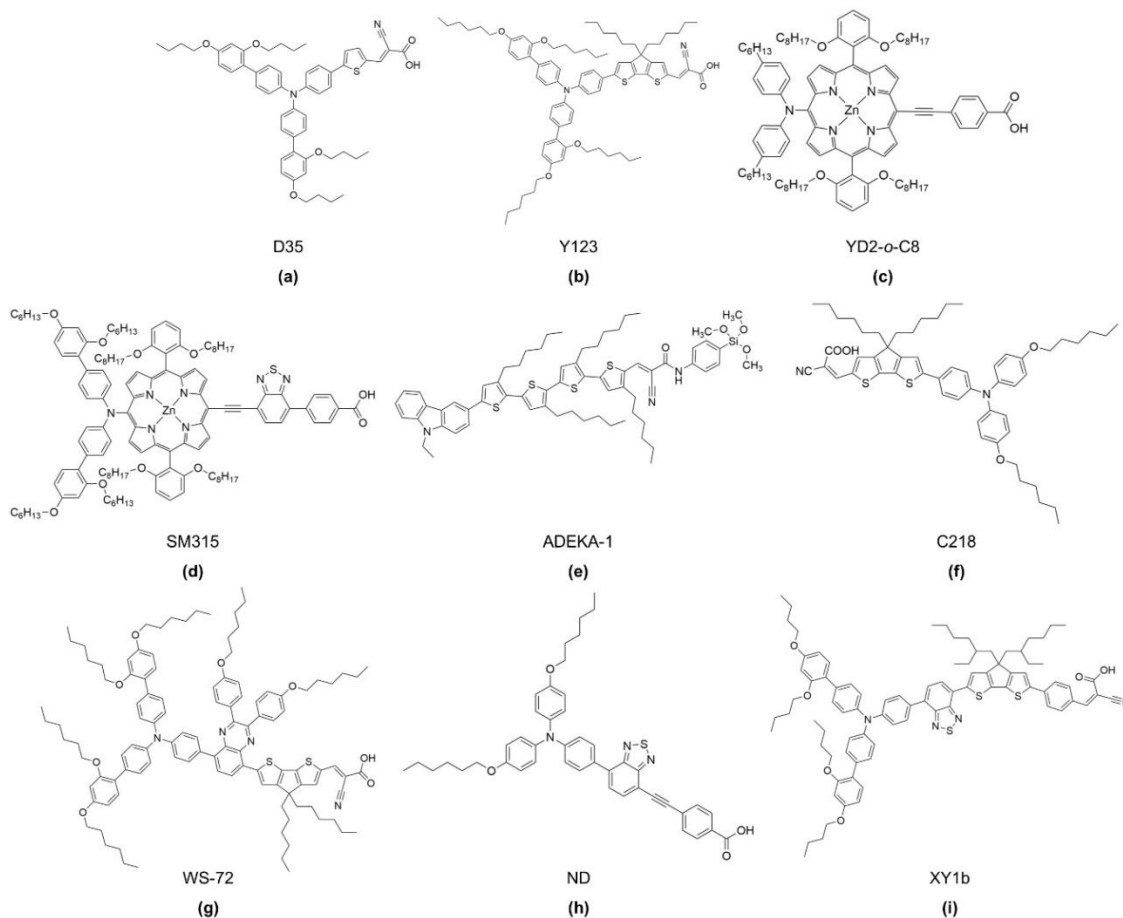
(phen = 1,10-fenantrolina, Figura c), (Kakiage et al., 2015). En este caso, se aprovechó la cosensibilización de las moléculas del tinte ADEKA-1 (Figura e) con grupos de anclaje alcoxisilil y LEG4 con grupos de anclaje con carboxilato. También se han preparado complejos de cobalto con ligandos polidentados hexacoordinantes que presentan una cavidad pre-organizada y rígida, con lo cual se restringen los cambios conformacionales y disminuyen las energías de reorganización durante el proceso de oxidación de Co(II) a Co(III), (Feldt, Lohse, Kessler, Nazeeruddin, Gratzel, et al., 2013). Otros ejemplos relevantes han sido sintetizados por Bach y colaboradores (Kashif et al., 2013) con la composición química  $\text{Co}(\text{bpyPY4})^{3+/2+}$  (bpyPY4 = 6,6'-bis(1,1-di(piridin-2-il)etil)-2,2'-bipiridina) (Figura d), y Freitag *et al.* (2016) con  $[\text{Co}(\text{ttb})]^{3+/2+}$  (ttb = 5,5'',5'''-(2,4,6-trietilbenzeno-1,3,5-triil)tris(etano-2,1-diil))tri-2,2'-bipiridina) (8e); con valores de PCE de 8.3 y 6.9 %, respectivamente.

No obstante, los complejos de cobalto han presentado problemas de estabilidad a largo plazo (Gao et al., 2014), un transporte de masa lento en la disolución del electrolito debido a su tamaño voluminoso (Heiniger et al., 2014) y una alta energía de reorganización interna durante el cambio redox de  $\text{Co}^{2+} d^7$  (espín alto) a  $\text{Co}^{3+} d^6$  (espín bajo), como consecuencia, se limita la fuerza motriz para la regeneración del tinte por parte del electrolito, (Mosconi et al., 2012). Se ha reportado una fuerza motriz de 0.23 eV para complejos de cobalto con un rendimiento del 93 % en la regeneración del tinte (Yum et al., 2012), lo que conduce a pérdidas en el fotovoltaje y, por ende, en las eficiencias de los dispositivos PV, (Fagnani et al., 2024). Por otro lado, nuevos enfoques han llevado a investigar la goma de xantano (polisacárido) para la generación de un hidrogel para un electrolito acuoso de cobalto,  $\text{Co}(\text{bpy-pz})^{3+/2+}$  (bpy = bipiridina; pz = pirazol), el valor de PCE supera el 4%; es importante resaltar que dicho dispositivo representa un ejemplo de una celda cuasi acuosa en estado sólido (a-DSSC), (Galliano et al., 2021).





**Figura 8. Compuestos de Co(II/III) como mediadores redox en DSSCs. (a)  $[Co(dbbip)_2]^{3+/2+}$ . (b)  $[Co(bpy)_3]^{3+/2+}$ . (c)  $[Co(phen)_3]^{3+/2+}$ . (d)  $[Co(bpyPY4)]^{3+/2+}$ . (e)  $[Co(ttb)]^{3+/2+}$ .**



**Figura 9.** Estructuras de los tintes (a) D35, (b) Y123, (c) YD2-o-C8, (d) SM315, (e) ADEKA-1, (f) C218, (g) WS-72, (h) ND, (i) XY1b.

## 6. Mediadores redox de cobre en DSSCs

Los complejos de cobre(I/II) han mostrado resultados interesantes como mediadores redox en el electrolito para DSSCs. En ese sentido, se han alcanzado valores altos de fotovoltaje y buenos rendimientos totales en los dispositivos DSSCs. Dichos resultados se basan en la introducción de ligandos con impedimento estérico (contribución cinética) para la formación de complejos de Cu(I) y Cu(II) con geometrías relativamente similares (tetraédricas distorsionadas), que minimizan la energía interna de reorganización durante el proceso de oxidación Cu(I) a Cu(II). Como resultado, se han obtenido eficiencias altas en la regeneración del tinte, acompañado de altos potenciales de circuito abierto. Como se muestra en la Figura 1, los compuestos de cobre requieren una fuerza motriz baja

(aproximadamente 100 mV) para la regeneración de las moléculas de tintes orgánicos habituales, a diferencia de los sistemas redox  $\text{Co(II/III)}$  y  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , en donde existe una pérdida de potencial que impacta la obtención de  $V_{\text{OC}} > 1 \text{ V}$  y, como consecuencia, se afecta la eficiencia de los dispositivos, (Pradhan et al., 2018).

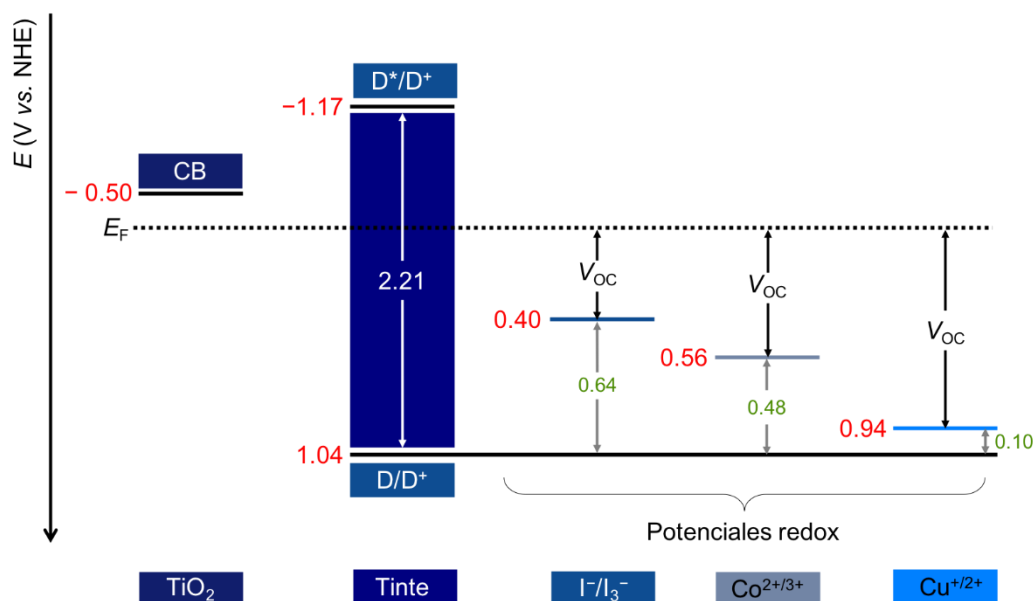


Figura 1. Representación de los niveles energéticos en el semiconductor  $\text{TiO}_2$ , un tinte orgánico (LEG4) y tres mediadores redox diferentes ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ,  $\text{Co}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cu}^{1+/2+}$ ). Los datos en color verde representan la fuerza motriz para la regeneración del tinte y los correspondientes en rojo los niveles energéticos o potenciales redox de los componentes, (Pradhan et al., 2018).

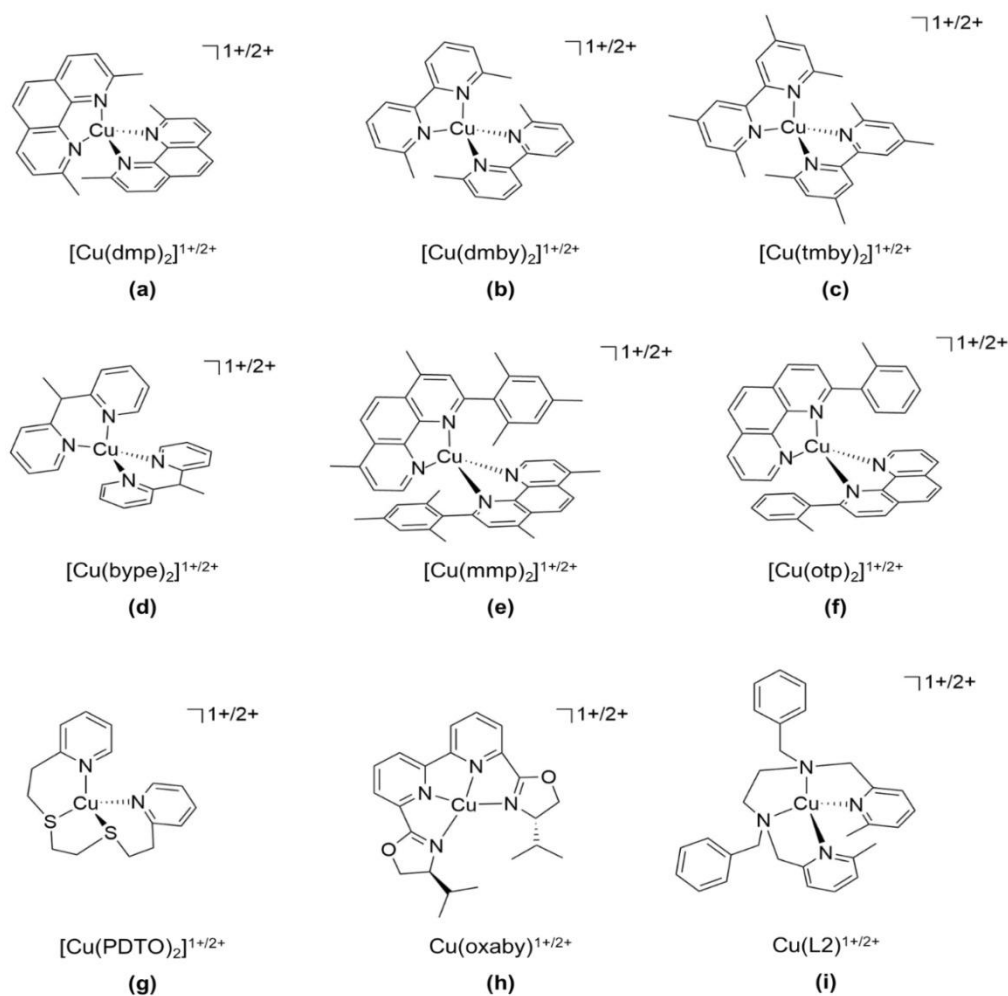
Los compuestos de cobre como pares redox fueron introducidos por Fukuzumi y colaboradores (Hattori et al., 2005), al reportar el complejo  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{1+/2+}$  (dmp = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina) (Figura 2a), donde la estructura tetragonal distorsionada de ambas especies provee una baja energía de reorganización (PCE = 1.4 %, tinte N719). Dicho sistema fue mejorado por Bai *et al.* (2011), con la introducción del tinte C218 (Figura f) con lo que se alcanzó una PCE = 7.0 % y un  $V_{\text{OC}} = 932 \text{ mV}$ . Posteriormente, Freitag *et al.* (2016) utilizaron LEG4 como molécula de tinte y  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{1+/2+}$  como mediador redox (PCE = 8.3 %,  $V_{\text{OC}} = 1020 \text{ mV}$ ). Estos parámetros fotovoltaicos superan el mediador redox  $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$  utilizado como referencia. Los autores atribuyen su buen funcionamiento al

potencial de reducción más positivo (0.94 V vs. NHE), a la pequeña fuerza motriz (0.2 eV) y al tiempo de vida (1.3  $\mu$ s) para la regeneración del tinte por parte del Cu(I). Asimismo, Saygili *et al.* (2016) investigaron los complejos  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{1+/2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dmby})_2]^{1+/2+}$  (dmby = 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina) (Figura 2b) y  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  (tmby = 4,4',6,6'-tetrametil-2,2'-bipiridina) (Figura 2c) en combinación con el tinte Y123 (Figura b). Las posiciones 6, 6' y 2, 9 con grupos metilo en los derivados de las moléculas bipiridina y fenantrolina, respectivamente, previenen una geometría plano-cuadrada en la especie  $\text{Cu}^{2+}$  que induce a una geometría tetragonal distorsionada, mientras que con los iones  $\text{Cu}^+$ , los ligandos se ubican en forma casi perpendicular en una geometría tetraédrica distorsionada. Lo anterior permite mantener la geometría de coordinación en los centros metálicos durante los cambios de oxidación, minimizando así la energía de reorganización y generando una rápida regeneración del tinte y baja fuerza motriz. Los valores de PCE son 10.3, 10.0 y 10.3 % para los complejos  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{dmby})_2]^{1+/2+}$  y  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{1+/2+}$ ; respectivamente, con  $V_{\text{OC}} > 1$  V, siendo  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  el que mostró la mayor fotocorriente ( $J_{\text{SC}} = 15.53 \text{ mA cm}^{-2}$ ), (Saygili *et al.*, 2016).

Por otro lado, una característica interesante en estos dispositivos se presenta cuando se evapora lentamente el disolvente del electrolito que contiene el par redox  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^{1+/2+}$ , dando como resultado un dispositivo DSSC que continúa funcionando con una PCE = 8.2 % y mantiene un alto  $V_{\text{OC}} = 1010 \text{ mV}$ , de modo que se transforma en una DSSC en estado sólido (ssDSSC, por sus siglas en inglés). La mezcla sólida anterior funciona como un material conductor de huecos (HTM, por sus siglas en inglés). Estos dispositivos ssDSSC de cobre se conocen coloquialmente como tipo zombi, ya que vuelven a funcionar después de estar inactivas, (Freitag *et al.*, 2015). Siguiendo este mismo concepto, Cao *et al.* (2017), utilizaron  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  como HTM (a partir de la evaporación lenta del disolvente en el dispositivo) y Y123 como tinte en una celda DSSC tipo zombi (PCE = 11.0 % y  $V_{\text{OC}} = 1080 \text{ mV}$ ).

Debido a los resultados llamativos del par redox  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$ , se ha empleado con distintos tintes y/o configuraciones de dispositivos que buscan mejorar los parámetros

fotovoltaicos. Por ejemplo, con el tinte WS-72 (Figura g), Zhang *et al.* (2018) se reportó un aumento en el  $V_{OC}$  hasta 1.10 V con una PCE = 11.6 %; Hagfeldt y colaboradores (Ferdowsi *et al.*, 2018) emplearon ND (Figura h) como sensibilizante y alcanzaron una PCE de 7.15 %; Kavan y colaboradores emplearon como CE una mezcla de platino y grafeno, superando el rendimiento de otros catalizadores para cobre, como PEDOT o Pt, con lo que se alcanzó una PCE = 9.5 %, (Kavan, Krysova, *et al.*, 2017).



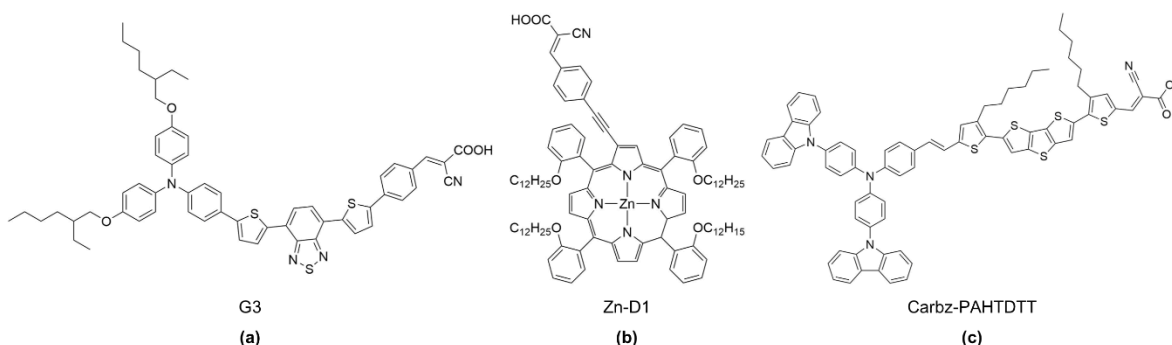
**Figura 2. Complejos de cobre(I/II) como mediadores redox.** (a)  $[Cu(dmp)_2]^{1+/2+}$ . (b)  $[Cu(dmby)_2]^{1+/2+}$ . (c)  $[Cu(tmby)_2]^{1+/2+}$ . (d)  $[Cu(bpye)_2]^{1+/2+}$ . (e)  $[Cu(mmp)_2]^{1+/2+}$ . (f)  $[Cu(otp)_2]^{1+/2+}$ . (g)  $Cu(PDTo)^{2+/1+}$ . (h)  $Cu(oxaby)^{2+/1+}$ . (i)  $Cu(L2)^{2+/1+}$ .

Es relevante destacar el trabajo realizado por Freitag *et al.* (2017), quienes emplearon las

moléculas de tintes D35 (Figura a) y XY1 y  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  como mediador redox en el electrolito en condiciones de luz interior (intensidad de 1000 lux), alcanzando una PCE = 28.9 %, y una potencia de  $P = 88.5 \mu\text{W cm}^{-2}$ , el cual podría proporcionar la energía suficiente para mantener equipos de bajo consumo con la electricidad que provee un bombillo de uso interior. Cao et al. (2018), diseñaron una nueva arquitectura en los dispositivos DSSC utilizando  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{1+/2+}$  como mediador redox, de modo que, para disminuir los problemas asociados con la difusión en el seno de la disolución, no se empleó un espaciador entre el WE y el CE, es decir, el dispositivo presentó contacto directo entre el  $\text{TiO}_2$  (WE) y el PEDOT (CE), de forma que el transporte de carga ocurra dentro de la estructura mesoporosa del semiconductor. Con la cosensibilización con los tintes Y123 (Figura b) y XY1b (Figura i) se obtuvo una PCE récord de 13.1 % para sistemas con cobre. Además, en condiciones de luz interior se consiguió un notable PCE = 31.8 %, que supera en dichas condiciones a otros tipos de dispositivos PV, (Pradhan et al., 2018). Kloo y colaboradores estudiaron como pareja redox  $[\text{Cu}(\text{bpye})_2]^{1+/2+}$  (bpye = 1,1-bis(2-piridil) etano) (Figura 2d), donde su menor tamaño molecular llevó a una mayor difusión y un mejor transporte de carga, la rápida regeneración del tinte LEG4 por parte del mediador redox permitió alcanzar valores altos de fotocorrientes y PCE = 9.0 %, (Cong et al., 2016).

Por otro lado, los complejos con ligandos fenantrolina con distintos grupos voluminosos en las posiciones 2 y/o 9 favorecen la disminución de la energía de reorganización, con lo cual se mantiene una geometría similar entre los centros metálicos de Cu(I) y Cu(II). Así, Magni et al. (2016), sintetizaron el par redox  $[\text{Cu}(\text{mmp})_2]^{1+/2+}$  (mmp = 2-mesitil-4,7-dimetil-1,10-fenantrolina) (Figura 2e), el cual se utilizó en dispositivos DSSCs en conjunto con el tinte G3 (Figura 3a); valor de PCE = 4.4 %. En este caso, la alta eficiencia en la colección de electrones permitió una cinética rápida de regeneración del tinte asociado con la transferencia de carga por el Cu(I), mientras que con el uso de un tinte porfirínico Zn-D1 (Figura 3b) se obtuvo un menor PCE de 3.7 %, lo cual se atribuye a una posible agregación del tinte dentro de la celda solar, (Colombo et al., 2017). Con el uso de  $[\text{Cu}(\text{otp})_2]^{1+/2+}$  (otp = 2-(o-tolil)-1,10-

fenantrolina) (Figura 2f) en el electrolito y G3 como tinte se llegó a una PCE = 6.0%, dicho resultado se asocia nuevamente con la menor energía de reorganización durante el proceso redox Cu(I) a Cu(II), (Benazzi et al., 2018). Sin embargo, estos derivados de fenantrolina tienen el inconveniente de una baja solubilidad en acetonitrilo, lo que limita el ámbito de concentraciones, también un gran tamaño molecular que puede generar coeficientes de difusión bajos.



**Figura 3. Tintes utilizados en combinación con mediadores redox de cobre(I/II) en el electrolito. (a) G3, (b) Zn-D1, (c) Carbz-PAHTDTT.**

Consecuentemente, los compuestos de cobre(II) tienen la preferencia a coordinarse con bases de Lewis (*e. g.* *t*-BP) (Saygili et al., 2018) o contraiones fuertemente coordinantes (*e. g.* iones cloruro (Kavan, Saygili, et al., 2017; Magni et al., 2014), generando complejos pentacoordinados que alteran la cinética de transferencia de carga como consecuencia del aumento en la energía interna de reorganización. Hupp *et al.* (2016) demostraron la formación de complejos del tipo  $[\text{Cu}(\text{TBP})_{4+x}(\text{CH}_3\text{CN})_y]^{2+}$ , al emplear  $\text{Cu}(\text{PDTO})^{2+/1+}$  (PDTO = 1,8-bis(2-piridil)3,6-ditiooctano) (Figura 2g) como electrolito, Carbz-PAHTDTT (Figura 3c) como tinte y *t*-BP como aditivo, lo que influyó negativamente en la regeneración del tinte, debido a pérdidas en el potencial por la transferencia de electrones entre una estructura de Cu(I) tetracoordinada hacia una estructura penta o hexacoordinada en el Cu(II), (Hoffeditz et al., 2016). Igualmente, se han sintetizado complejos con ligandos tetradentados que restringen los arreglos geométricos entre los estados de oxidación que impiden el intercambio o inserción de nuevos ligandos. Para los sistemas redox



$[\text{Cu}(\text{oxabpy})]^{2+/1+}$  (oxabpy = 6,6'-bis(4-(S)-isopropil-2-oxazolinil)-2,2'-bipiridina), (Michaels et al., 2018) (Figura 2h) y  $\text{Cu}(\text{L2})^{2+/1+}$  ( $\text{L2} = N,N'$ -dibencil- $N,N'$ -bis(6-metilpiridin-2-ilmetil)etilendiamina) (Hu et al., 2018) (Figura 2i) con el tinte Y123 se obtuvo una PCE de 6.2 y 9.2 %, respectivamente. Ambos compuestos presentan potenciales de reducción menos positivos que limitan el fotovoltaje y afectan la eficiencia de conversión de energía. Recientemente, los complejos de Cu han registrado una PCE de 15,2% con un  $V_{oc}$  más alto de 1 V obtenido bajo la irradiación simulada de 1 sol utilizando un par redox  $[\text{Cu}(\text{tmby})_2]^+ / [\text{Cu}(\text{tmby})_2]^{2+}$  con colorantes orgánicos cosensibilizados, (Ren et al., 2023). Se ha reportado el estudio de complejos de cobre con ligandos bipiridina modificados con grupos alcóxidos:  $[\text{Cu}(\text{moby})_2]^{2+/+}$  (moby = 6,6'-bis(metoximetil)-2,2'-bipiridina) y  $[\text{Cu}(\text{eoby})_2]^{2+/+}$  (eoby = 6,6'-bis(etoximetil)-2,2'-bipiridina). Tales modificaciones estructurales incrementan la solubilidad y suprimen la recombinación de carga, dando como resultado para ambos complejos valores de PCE por arriba del 10%, (Yang et al., 2021). Avances recientes han explorado también los complejos de cobre con bipiridinas modificadas con la composición química  $[\text{Cu}(\text{dmodmbp})_2]^{+/2+}$  (dmodmbp = 4,4'-dimetoxi-6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina) con una molécula tinte DA2 con características donador- $\pi$ -aceptor (D- $\pi$ -A) con los objetivos de evitar la coordinación y los efectos de degradación del aditivo *t*-BP en el electrolito, así como minimizar las pérdidas en el factor de llenado en los dispositivos DSSCs. En efecto, se alcanzaron valores de PCE de 10.2% y FF = 76.4%, además de una notable fotoestabilidad, donde ensayos por más de 95 días demostraron que se conserva 88% del valor inicial de PCE, (Chen et al., 2024). También, la introducción de ligandos pentacoordinados polipiridínicos han producido complejos de cobre como  $[\text{Cu}(\text{PY4PZMe}_2)]^{2+/+}$  ( $\text{PY4PZMe}_2 = 2,6$ -bis(1,1'-di(piridin-2-il)etil)pirazina) y  $[\text{Cu}(\text{PY5Me}_2)]^{2+/+}$  (2,6-bis(1,1-bis(2-piridil)-etil)piridina) que se ensayaron con los tintes orgánicos XY1b y Y123, dando como resultado PCE bajo iluminación de baja intensidad de potencia (4.7 W/m<sup>2</sup>) de 11.4 y 21.2%, respectivamente, (Devdass et al., 2025). Asimismo, la incorporación de láminas micro nano de MXenos de  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (compuestos bidimensionales) para duplas redox de cobre  $[\text{Cu}^{\text{I/II}}(\text{dmp})_2](\text{TFSI})_{1/2}$  en DSSCs de son novedosos ya que mejoran

significativamente el transporte de carga y decrecen la recombinación (PCE = 7.45%), (Khazraei et al., 2025).

## Conclusiones

Mediante esta revisión de la literatura, se ha demostrado la importancia que tienen los mediadores redox de  $\text{Co}^{\text{II/III}}$  y  $\text{Cu}^{\text{I/II}}$  a través del electrolito en los procesos de transferencia de carga entre los electrodos, regeneración del tinte y propia regeneración en los dispositivos DSSCs. En dichos complejos, además de la energía de reorganización que modula el potencial redox, la interacción de todos los componentes dentro de un dispositivo DSSCs influyen en su funcionamiento. También, la selección cuidadosa de los ligandos puede conservar una geometría similar entre los complejos, de modo que disminuya la energía de reorganización durante el proceso de transferencia de carga, lo que permite una mayor rapidez en la regeneración del tinte y fuerza motriz menor. Por ejemplo, los ligandos mostrados en los complejos de Cu pueden ajustar el potencial redox a valores más positivos ( $V_{\text{OC}} > 1 \text{ V}$ ), además, su tamaño molecular más pequeño (en comparación con los de cobalto) resulta en constantes de difusión más altas en condiciones de simulación del espectro solar (1 sol) y luz difusa o luz interior de menor intensidad. En cuanto a los complejos de cobalto como mediadores redox, presentan reacciones ET de esfera externa de un electrón y potenciales redox más positivos y ajustables a partir de los ligandos que mejoran el  $V_{\text{OC}}$  y el rendimiento de los dispositivos DSSCs. Asimismo, el centro metálico de cobalto exhibe geometrías octaédricas con absorciones despreciables en la región visible del espectro electromagnético debido a transiciones  $d-d$  con coeficientes de extinción molar bajos ( $1-10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). De esa manera, se mejoran las fotocorrientes en comparación con  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ .

Por ende, el diseño y síntesis de mediadores redox con diversos ligandos para el electrolito son de suma relevancia para la modulación de la esfera de coordinación y los potenciales de oxidación. También, el desarrollo de mediadores redox para la generación de electrolitos en estado sólido abre una nueva ventana de investigación. Lo anterior pone de manifiesto la capacidad de estos mediadores redox como componentes claves en los

electrolitos en celdas sensibilizadas con tintes. A manera de tendencias futuras, es posible expandir la investigación de pares redox tanto de Co como de Cu con un análisis más sistemático preparando otros complejos que representen un compromiso entre la implementación atípica de ligandos iónicos (por ej. ligandos monoaniónicos como  $\beta$ -dicetiminatos y  $\beta$ -cetoiminatos) con estructuras más tradicionales similares a la bipyridina o sistemas polipiridínicos. Igualmente se podría realizar una serie de pares redox con diferente carga neta y, así, determinar si la mejor ruta es continuar con el arquetipo tradicional o si modificaciones en esta propiedad funciona como estrategia viable para disminuir la recombinación con los electrones en el semiconductor, siendo provechoso para el futuro diseño de este tipo de electrolitos. Finalmente, la síntesis de polímeros de coordinación que contengan cobalto o cobre también podrían ser de interés, ya que resultarían en compuestos de baja dimensionalidad con potenciales propiedades mejoradas de conductividad eléctrica.

### Agradecimiento

Los autores agradecen al Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ-UCR), a la Escuela de Química (UCR) y a la Vicerrectoría de Investigación (UCR) por el generoso apoyo a la investigación. También estamos en deuda con nuestros compañeros de trabajo, cuyos nombres se citan en las referencias, por sus contribuciones intelectuales y experimentales, especialmente, a Jose A. Solera Rojas y Felipe A. Vinocour Pacheco por la preparación de los esquemas y figuras.

### Referencias

- Bai, Y., Yu, Q., Cai, N., Wang, Y., Zhang, M., & Wang, P. (2011). High-efficiency organic dye-sensitized mesoscopic solar cells with a copper redox shuttle. *Chemical Communications*, 47(15), 4376–4378.  
<https://doi.org/10.1039/c1cc10454c>
- Benazzi, E., Magni, M., Colombo, A., Dragonetti, C., Caramori, S., Bignozzi, C. A., Grisorio, R., Suranna, G. P., Cipolla, M. P., Manca, M., & Roberto, D. (2018). Bis(1,10-phenanthroline) copper complexes with tailored molecular architecture: from electrochemical features to application as redox mediators in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 271, 180–189.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.103>
- Benesperi, I., Michaels, H., & Freitag, M. (2018). *The researcher's guide to solid-state dye-sensitized solar*

- cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(44), 11903–11942. <https://doi.org/10.1039/c8tc03542c>
- Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2009). Characteristics of the iodide/triiodide redox mediator in dye-sensitized solar cells. *Accounts of Chemical Research*, 42(11), 1819–1826. <https://doi.org/10.1021/ar900138m>
- Cao, F., Oskam, G., Meyer, G. J., & Searson, P. C. (1996). Electron Transport in Porous Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photoelectrochemical Cells. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(42), 17021–17027. <https://doi.org/10.1021/jp9616573>
- Cao, Y., Liu, Y., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2018). Direct Contact of Selective Charge Extraction Layers Enables High-Efficiency Molecular Photovoltaics. *Joule*, 2(6), 1108–1117. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.017>
- Cao, Y., Saygili, Y., Ummadisingu, A., Teuscher, J., Luo, J., Pellet, N., Giordano, F., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Freitag, M., Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2017). 11% efficiency solid-state dye-sensitized solar cells with copper(II/I) hole transport materials. *Nature Communications*, 8, 15390. <https://doi.org/10.1038/ncomms15390>
- Chen, Y-H., Chen, Ch-Ch., Nguyen, V. S., Jiang, X-T., Chen, Y-D., Li, M-Y., Chen, S-Y., Wei, T-C., & Yeh, C-Y. A stable copper-modified bipyridine mediator for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Cell Reports Physical Science*, 5, 102159. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.102159>
- Colombo, A., Di Carlo, G., Dragonetti, C., Magni, M., Orbelli Biroli, A., Pizzotti, M., Roberto, D., Tessore, F., Benazzi, E., Bignozzi, C. A., Casarin, L., & Caramori, S. (2017). Coupling of Zinc Porphyrin Dyes and Copper Electrolytes: A Springboard for Novel Sustainable Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorganic Chemistry*, 56(22), 14189–14197. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02323>
- Cong, J., Kinschel, D., Daniel, Q., Safdari, M., Gabrielsson, E., Zou, H., Svensson, P. H., Sun, L., & Kloo, L. (2016). Bis(1,1-bis(2-pyridyl)ethane)copper(i/II) as an efficient redox couple for liquid dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(38), 14550–14554. <https://doi.org/10.1039/c6ta06782d>
- Cong, J., Yang, X., Kloo, L., & Sun, L. (2012). Iodine/iodide-free redox shuttles for liquid electrolyte-based dye-sensitized solar cells. *Energy and Environmental Science*, 5(11), 9180–9194. <https://doi.org/10.1039/c2ee22095d>
- Devdass, A., Watson, J., Zeller, M., Delcamp, J. H., & Jurss, J. W. (2025). Copper-Based Redox Shuttles Supported by Pentadentate Ligands for Dye-Sensitized Solar Cells with Enhanced Efficiencies under Low-Light Conditions. *ACS Appl. Energy Mater.* ASAP. <https://doi.org/10.1021/acsaem.5c00998>
- Di Carlo, G., Biroli, A. O., Tessore, F., Caramori, S., & Pizzotti, M. (2018). 6-Substituted ZnII porphyrins as dyes for DSSC: A possible approach to photovoltaic windows. *Coordination Chemistry Reviews*, 358, 153–177. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.012>
- Ellis, H., Vlachopoulos, N., Häggman, L., Perruchot, C., Jouini, M., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2013). PEDOT counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by aqueous micellar electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 107, 45–51. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.005>
- Fagnani, F., Colombo, A., Dragonetti, C., & Roberto, R. (2024). Recent Investigations on the Use of Copper Complexes as Molecular Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *Molecules*, 29, 6. <https://doi.org/10.3390/molecules29010006>
- Feldt, S. (2013). Alternative Redox Couples for Dye-Sensitized Solar Cells. *Uppsala Universitet*.
- Feldt, S. M., Gibson, E. A., Gabrielsson, E., Sun, L., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2010). Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 16714–16724. <https://doi.org/10.1002/smll>
- Feldt, S. M., Lohse, P. W., Kessler, F., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. (2013). Regeneration and recombination kinetics in cobalt polypyridine based dye-sensitized solar cells, explained using Marcus theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(19), 7087–7097. <https://doi.org/10.1039/c3cp50997d>
- Ferdowsi, P., Saygili, Y., Zhang, W., Edvinson, T., Kavan, L., Mokhtari, J., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., &

- Hagfeldt, A. (2018). Molecular design of efficient organic D-A- $\pi$ -A dye featuring triphenylamine as donor fragment for application in dye-sensitized solar cells. *ChemSusChem*, 11(2), 494–502. <https://doi.org/10.1111/j.1558-5646.2012.01785.x>
- Flores-Díaz, N., Soto-Navarro, A., Freitag, M., Lamoureux, G., & Pineda, L. W. (2018). Neutral organic redox pairs based on sterically hindered hydroquinone/benzoquinone derivatives for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*, 167, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.03.084>
- Freitag, M., Daniel, Q., Pazoki, M., Sveinbjörnsson, K., Zhang, J., Sun, L., Hagfeldt, A., & Boschloo, G. (2015). High-efficiency dye-sensitized solar cells with molecular copper phenanthroline as solid hole conductor. *Energy and Environmental Science*, 8(9), 2634–2637. <https://doi.org/10.1039/c5ee01204j>
- Freitag, M., Giordano, F., Yang, W., Pazoki, M., Hao, Y., Zietz, B., Grätzel, M., Hagfeldt, A., & Boschloo, G. (2016). Copper phenanthroline as a fast and high-performance redox mediator for dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(18), 9595–9603. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01658>
- Freitag, M., Teuscher, J., Saygili, Y., Zhang, X., Giordano, F., Liska, P., Hua, J., Zakeeruddin, S. M., Moser, J. E., Grätzel, M., & Hagfeldt, A. (2017). Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nature Photonics*, 11(6), 372–378. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.60>
- Freitag, M., Yang, W., Fredin, L. A., D'Amario, L., Karlsson, K. M., Hagfeldt, A., & Boschloo, G. (2016). Supramolecular Hemicage Cobalt Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem*, 17(23), 3845–3852. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600985>
- Galliano, S., Bella, F., Bonomo, M., Giordano, F., Grätzel, M., Viscardi, G., Hagfeldt, A., Gerbaldi, C., & Barolo, C. (2021). Xanthan-Based Hydrogel for Stable and Efficient Quasi-Solid Truly Aqueous Dye-Sensitized Solar Cell with Cobalt Mediator. *Sol. RRL*, 5, 2000823 <https://doi.org/10.1002/solr.202000823>
- Gao, J., Bhagavathi Achari, M., & Kloo, L. (2014). Long-term stability for cobalt-based dye-sensitized solar cells obtained by electrolyte optimization. *Chemical Communications*, 50(47), 6249–6251. <https://doi.org/10.1039/c4cc00698d>
- Gerischer, H. (1966). Electrochemical Behavior of Semiconductors under Illumination. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(11), 1174–1182.
- Gerischer, H. (1990). The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 35(11/12), 1677–1699.
- Gibson, E. A., & Hagfeldt, A. (2011). Solar Energy Materials. In D. W. Bruce, D. O'Hare, & R. I. Walton (Eds.), *Energy Materials* (pp. 95–243). John Wiley & Sons.
- Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q., & Zhou, Z. (2017). Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
- Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 110, 6595–6663. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00026-1)
- Hamann, T. W. (2012). The end of iodide? Cobalt complex redox shuttles in DSSCs. *Dalton Transactions*, 41(11), 3111–3115. <https://doi.org/10.1039/c2dt12362b>
- Hamann, T. W., & Ondersma, J. W. (2011). Dye-sensitized solar cell redox shuttles. *Energy & Environmental Science*, 4(2), 370–381. <https://doi.org/10.1039/C0EE00251H>
- Hattori, S., Wada, Y., Yanagida, S., & Fukuzumi, S. (2005). Blue copper model complexes with distorted tetragonal geometry as effective electron-transfer mediators in dye-sensitized solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 9648–9654.
- Heiniger, L. P., Giordano, F., Moehl, T., & Grätzel, M. (2014). Mesoporous TiO<sub>2</sub> beads offer improved mass transport for cobalt-based redox couples leading to high efficiency dye-sensitized solar cells. *Advanced Energy Materials*, 4(12), 1400168. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400168>
- Hoffeditz, W. L., Katz, M. J., Deria, P., Cutsail, G. E., Pellin, M. J., Farha, O. K., & Hupp, J. T. (2016). One Electron Changes Everything. A Multispecies Copper Redox Shuttle for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(7), 3731–3740. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01020>



- Hu, M., Shen, J., Yu, Z., Liao, R. Z., Gurzadyan, G. G., Yang, X., Hagfeldt, A., Wang, M., & Sun, L. (2018). Efficient and Stable Dye-Sensitized Solar Cells Based on a Tetradentate Copper(II/I) Redox Mediator. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(36), 30409–30416. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10182>
- Ji, J. M.; Zhou, H.; Eom, Y. K.; Kim, C. H.; Kim, H. K. (2020). 14.2% Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells by Co-Sensitizing Novel Thieno[3,2-b]Indole-Based Organic Dyes with a Promising Porphyrin Sensitizer. *Adv. Energy Mater.* 10 (15), 2000124. <https://doi.org/10.1002/aenm.20200012>
- Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J. I., & Hanaya, M. (2015). Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chemical Communications*, 51(88), 15894–15897. <https://doi.org/10.1039/c5cc06759f>
- Kashif, M. K., Nippe, M., Duffy, N. W., Forsyth, C. M., Chang, C. J., Long, J. R., Spiccia, L., & Bach, U. (2013). Stable dye-sensitized solar cell electrolytes based on cobalt(II)/(III) complexes of a hexadentate pyridyl ligand. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(21), 5527–5531. <https://doi.org/10.1002/anie.201300070>
- Kavan, L., Krysova, H., Janda, P., Tarabkova, H., Saygili, Y., Freitag, M., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2017). Novel highly active Pt/graphene catalyst for cathodes of Cu(II/I)-mediated dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 251, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.080>
- Kavan, L., Saygili, Y., Freitag, M., Zakeeruddin, S. M., Hagfeldt, A., & Grätzel, M. (2017). Electrochemical Properties of Cu(II/I)-Based Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 227, 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.185>
- Khazraei, S., Palosaari, J., Peräntie, J., Selent, A., Freitag, M., Hannu, J. (2025). Synergistic enhancement of DSSC performance via  $Ti_3C_2$  MXene-modified copper redox electrolytes: Mechanistic insights into charge transfer and recombination. *Journal of Power Sources*, 642, 237019 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237019>
- Könenkamp, R. (2000). Carrier transport in nanoporous  $TiO_2$  films. *Physical Review B*, 61(16), 11057–11064. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11057>
- Lee, H. K. H., Barbé, J., Meroni, S. M. P., Du, T., Lin, C.-T., Pockett, A., Troughton, J., Jain, S. M., De Rossi, F., Baker, J., Carnie, M. J., McLachlan, M. A., Watson, T. M., Durrant, J. R., & Tsoi, W. C. (2018). Outstanding Indoor Performance of Perovskite Photovoltaic Cells - Effect of Device Architectures and Interlayers. *Solar RRL*, 1800207, 1800207. <https://doi.org/10.1002/solr.201800207>
- Listorti, A., O'Regan, B., & Durrant, J. R. (2011). Electron transfer dynamics in dye-sensitized solar cells. *Chemistry of Materials*, 23, 3381–3399. <https://doi.org/10.1021/cm200651e>
- Liu, I.-P., Lin, W.-H., Tseng-Shan, C.-M., & Lee, Y.-L. (2018). Importance of compact blocking layers to the performance of dye-sensitized solar cells under ambient light conditions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10, 38900–38905. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13181>
- Magni, M., Colombo, A., Dragonetti, C., & Mussini, P. (2014). Steric vs electronic effects and solvent coordination in the electrochemistry of phenanthroline-based copper complexes. *Electrochimica Acta*, 141, 324–330. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.086>
- Magni, M., Giannuzzi, R., Colombo, A., Cipolla, M. P., Dragonetti, C., Caramori, S., Carli, S., Grisorio, R., Suranna, G. P., Bignozzi, C. A., Roberto, D., & Manca, M. (2016). Tetracoordinated Bis phenanthroline Copper-Complex Couple as Efficient Redox Mediators for Dye Solar Cells. *Inorganic Chemistry*, 55(11), 5245–5253. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00204>
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B. F. E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nature Chemistry*, 6(3), 242–247. <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>
- Michaels, H., Benesperi, I., Edvinsson, T., Muñoz-García, A. B., Pavone, M., Boschloo, G., & Freitag, M. (2018). Copper Complexes with Tetradentate Ligands for Enhanced Charge Transport in Dye-Sensitized Solar

- Cells. *Inorganics*, 6(53), 1–17. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020053>
- Mosconi, E., Yum, J. H., Kessler, F., Gómez García, C. J., Zuccaccia, C., Cinti, A., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M., & De Angelis, F. (2012). Cobalt electrolyte/dye interactions in dye-sensitized solar cells: A combined computational and experimental study. *Journal of the American Chemical Society*, 134(47), 19438–19453. <https://doi.org/10.1021/ja3079016>
- Moser, J.-E. (2010). Dynamics of interfacial and surface electron transfer processes. In K. Kalyanasundaram (Ed.), *Dye-Sensitized Solar Cells* (pp. 403–429). EPFL Press.
- National Renewable Energy Laboratory, NREL Best Research-Cell Efficiency Chart, Boulder, Colorado, USA, 2025.
- Nusbaumer, H., Moser, J.-E., Zakeeruddin, S. M., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2001). [Coll(dbbip)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 10461–10464. <https://doi.org/10.1021/jp012075a>
- O'Regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353, 737–740.
- Oskam, G., Bergeron, B. V., Meyer, G. J., & Searson, P. C. (2001). Pseudohalogens for dye-sensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrochemical cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(29), 6867–6873. <https://doi.org/10.1021/jp004411d>
- Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B., & Sinke, W. C. (2016). Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352(6283), aad4424. <https://doi.org/10.1126/science.aad4424>
- Pradhan, S. C., Hagfeldt, A., & Soman, S. (2018). Resurgence of DSCs with copper electrolyte: a detailed investigation of interfacial charge dynamics with cobalt and iodine based electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(44), 22204–22214. <https://doi.org/10.1039/C8TA06948D>
- Ren, Y.; Zhang, D.; Suo, J.; Cao, Y.; Eickemeyer, F. T.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. (2023). Hydroxamic Acid PreadSORption Raises Efficiency of Cosensitized Solar Cells. *Nature*, 613, 60. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05460-z>
- Rodrigues, R. R., Cheema, H., & Delcamp, J. H. (2018). A High-Voltage Molecular-Engineered Organic Sensitizer–Iron Redox Shuttle Pair: 1.4 V DSSC and 3.3 V SSM-DSSC Devices. *Angewandte Chemie*, 130, 5570–5574. <https://doi.org/10.1002/anie.201712894>
- Saygili, Y., Söderberg, M., Pellet, N., Giordano, F., Cao, Y., Munoz-García, A. B., Zakeeruddin, S. M., Vlachopoulos, N., Pavone, M., Boschloo, G., Kavan, L., Moser, J. E., Grätzel, M., Hagfeldt, A., & Freitag, M. (2016). Copper Bipyridyl Redox Mediators for Dye-Sensitized Solar Cells with High Photovoltage. *Journal of the American Chemical Society*, 138(45), 15087–15096. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10721>
- Saygili, Y., Stojanovic, M., Michaels, H., Tjepelt, J., Teuscher, J., Massaro, A., Pavone, M., Giordano, F., Zakeeruddin, S. M., Boschloo, G., Moser, J.-E., Grätzel, M., Muñoz-García, A. B., Hagfeldt, A., & Freitag, M. (2018). Effect of Coordination Sphere Geometry of Copper Redox Mediators on Regeneration and Recombination Behavior in Dye-sensitized Solar Cell Applications. *ACS Applied Energy Materials*, 1, 4950–4962. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00957>
- Solera-Rojas, J. A., Ledezma-Gairaud, M., & Pineda, L. W. (2018). Dye-sensitized devices: Photovoltaic and Photoelectrolytic Applications. In D. Levy & E. Castellón (Eds.), *Transparent Conductive Materials: From Materials via Synthesis and Characterization to Applications* (pp. 317–355). Wiley-VCH.
- Solera-Rojas, J. A., Rapp, C. K., Rivera-Martínez, M. C., & Pineda, L. W. (2015). Harnessing titanium dioxide surface toward novel functional materials. *Revista de Ciencia y Tecnología*, 31(2), 1–20.
- Sun, Z., Liang, M., & Chen, J. (2015). Kinetics of Iodine-Free Redox Shuttles in Dye-Sensitized Solar Cells: Interfacial Recombination and Dye Regeneration. *Accounts of Chemical Research*, 48, 1541–1550. <https://doi.org/10.1021/ar500337g>
- Tian, H., & Kloo, L. (2018). Liquid Dye-Sensitized Solar Cells. In H. Tian, G. Boschloo, & A. Hagfeldt (Eds.),



- Molecular Devices for Solar Energy Conversion (pp. 109–147). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-5924-7>
- Tian, H., & Sun, L. (2011). Iodine-free redox couples for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(29), 10592–10601. <https://doi.org/10.1039/c1jm10598a>
- Traverse, C. J., Pandey, R., Barr, M. C., & Lunt, R. R. (2017). Emergence of highly transparent photovoltaics for distributed applications. *Nature Energy*, 2(11), 849–860. <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0016-9>
- Tsai, M. C., Wang, C. L., Chang, C. W., Hsu, C. W., Hsiao, Y. H., Liu, C. L., Wang, C. C., Lin, S. Y., & Lin, C. Y. (2018). A large, ultra-black, efficient and cost-effective dye-sensitized solar module approaching 12% overall efficiency under 1000 lux indoor light. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(5), 1995–2003. <https://doi.org/10.1039/c7ta09322e>
- Tsao, H. N., Comte, P., Yi, C., & Grätzel, M. (2012). Avoiding diffusion limitations in cobalt(III/II)-tris(2,2'-bipyridine)-based dye-sensitized solar cells by tuning the mesoporous TiO<sub>2</sub> film properties. *ChemPhysChem*, 13(12), 2976–2981. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200435>
- van de Lagemaat, J., & Frank, A. J. (2000). Effect of the Surface-State Distribution on Electron Transport in Dye-Sensitized TiO<sub>2</sub> Solar Cells: Nonlinear Electron-Transport Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(18), 4292–4294. <https://doi.org/10.1021/jp000836o>
- Vlachopoulos, N., Freitag, M., & Hagfeldt, A. (2018). Cu Complex Redox Couples Open Up New Possibilities for Dye-Sensitized Solar Cells. In S. Yun & A. Hagfeldt (Eds.), *Counter Electrodes for Dye-Sensitized and Perovskite Solar Cells* (pp. 349–365). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527813636.ch14>
- Wang, M., Chamberland, N., Breau, L., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., Marsan, B., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2010). An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells. *Nature Chemistry*, 2, 385–389. <https://doi.org/10.1038/nchem.610>
- Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Moser, J.-E., Humphry-Baker, R., & Grätzel, M. (2004). A solvent-free, SeCN<sup>-</sup>/[(SeCN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 126(23), 7164–7165.
- Wang, Z. S., Sayama, K., & Sugihara, H. (2005). Efficient eosin Y dye-sensitized solar cell containing Br<sup>-</sup>/[Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup> electrolyte. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(47), 22449–22455. <https://doi.org/10.1021/jp053260h>
- Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J., Huang, M., Fang, L., & Huang, Y. (2008). Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Pure and Applied Chemistry*, 80(11), 2241–2258. <https://doi.org/10.1351/pac200880112241>
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., & Luo, G. (2015). Electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Chemical Reviews*, 115(5), 2136–2173. <https://doi.org/10.1021/cr400675m>
- Yang, K., Yang, X., Zhang, L., An, J., Wang, H., Deng, Z. (2021). Copper redox mediators with alkoxy groups suppressing recombination for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 368 137564. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137564>
- Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., Diau, E. W.-G., Yeh, C.-Y., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. (2011). Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 334(6056), 629–634.
- Yum, J., Baranoff, E., Kessler, F., Moehl, T., Ahmad, S., Bessho, T., Marchioro, A., Ghadiri, E., Moser, J.-E., Yi, C., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2012). A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open circuit potentials. *Nature Communications*, 3, 631. <https://doi.org/10.1038/ncomms1655>
- Yun, S., Qin, Y., Uhl, A. R., Vlachopoulos, N., Yin, M., Li, D., Han, X., & Hagfeldt, A. (2018). New-generation integrated devices based on dye-sensitized and perovskite solar cells. *Energy and Environmental Science*, 11(3), 476–526. <https://doi.org/10.1039/c7ee03165c>
- Zhang, W., Wu, Y., Bahng, H. W., Cao, Y., Yi, C., Saygili, Y., Luo, J., Liu, Y., Kavan, L., Moser, J. E., Hagfeldt, A.,



- Tian, H., Zakeeruddin, S. M., Zhu, W., & Grätzel, M. (2018). Comprehensive control of voltage loss enables 11.7% efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11, 1779–1787. <https://doi.org/10.1039/C8EE00661J>
- Zhang, W., Wu, Y., Bahng, H. W., Cao, Y., Yi, C., Saygili, Y., Luo, J., Liu, Y., Kavan, L., Moser, J. E., Hagfeldt, A., Tian, H., Zakeeruddin, S. M., Zhu, W., & Grätzel, M. (2018). Comprehensive control of voltage loss enables 11.7% efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 11, 1779–1787. <https://doi.org/10.1039/C8EE00661J>
- Zeng, K.; Chen, Y.; Zhu, W. H.; Tian, H.; Xie, Y. (2020). Efficient Solar Cells Based on Concerted Companion Dyes Containing Two Complementary Components: An Alternative Approach for Cosensitization. *J. Am. Chem. Soc.* 142 (11), 5154–5161. DOI: 10.1021/jacs.9b12675
- Zou, J.; Wang, Y.; Baryshnikov, G.; Luo, J.; Wang, X.; Ågren, H.; Li, C.; Xie, Y. (2022). Efficient Dye Sensitized Solar Cells Based on a New Class of Doubly Concerted Companion Dyes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14 (29), 33274–33284. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c07950>