

# 염료감응 태양전지용 코발트 전해질의 최신 연구동향 및 전망

권영진 · 김환규\*

신소재화학과, 고려대학교, 세종특별자치시, 339-700

## Cobalt Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells : Overview and Perspectives

Young Jin Kwon · Hwan Kyu Kim\*

Department of Advanced Materials Chemistry, Korea University, Sejong, 339-700, Korea

**ABSTRACT:** Dye-sensitized solar cells (DSSCs), developed two decades ago, are considered to be an attractive technology among various photovoltaic devices because of their low cost, accessible dye chemistry, ease of fabrication, high power conversion efficiency, and environmentally friendly nature. A typical DSSCs consists of a dye-coated  $\text{TiO}_2$  photoanode, a redox electrolyte, and a platinum (Pt)-coated fluorine-doped tin oxide (FTO) counter electrode. Among them, redox electrolytes have proven to be extremely important in improving the performance of DSSCs. Due to many drawbacks of iodide electrolytes, many research groups have paid more attention to seeking other alternative electrolyte systems. With regard to this, one-electron outer sphere redox shuttles based on cobalt complexes have shown promising results: In 2014, porphyrin dye (SM315) with the cobalt (II/III) redox couple exhibited a power conversion efficiency of 13% in DSSCs. In this review, we will provide an overview and perspectives of cobalt redox electrolytes in DSSCs.

**Key words:** Dye-sensitized solar cells, Cobalt redox electrolyte, Dye regeneration driving force, Marcus theory, Chelating effect, Blocking effect, Charge recombination

### Nomenclature

$J_{sc}$  : short-circuit current density

$V_{oc}$  : open-circuit voltage

$FF$  : fill factor

LHE: light harvesting efficiency

IPCE : incident-photon-to-electron conversion efficiency

### 1. 서론

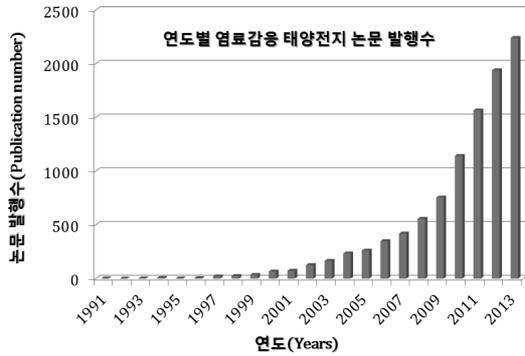
인간과 산업의 연결을 토대로 도출한 미래기술 5대 트렌드 중 “친환경 에너지 기술의 실용화”가 대두되면서 에너지 문제를 해결하기 위한 태양열, 수소, 바이오 등 신재생/대체 에너지의 필요성 및 요구가 사회적으로 고조되고 있다. 미래 10대 기술 중 하나인 “태양 에너지 시스템”은 친환경 대체 에너지원으로 3차 산

업혁명의 핵심 요소이자 사회에서 필수적으로 요구하는 기술로, 미래 사회의 패러다임 변화 및 삶의 질 향상, 그리고 지속 가능한 녹색 사회경제를 지양하기 위해서 많은 관심과 투자가 필요한 시점이다. 태양전지는 다른 신재생/대체 에너지들처럼 주위 환경 및 지역적 제약이 없고, 약 50억년으로 추정되는 태양의 수명으로 인해 거의 영구적으로 사용할 수 있는 청정 에너지원으로 각광받고 있다. 현재 태양전지 시장은 80% 이상의 높은 에너지 변환효율을 가지는 실리콘 태양전지가 점유하고 있지만, 높은 제조 단가와 환경에 유해한 물질을 사용하는 문제점을 가지고 있다. 반면, 염료감응 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cells)의 경우 가격 경쟁력과 공정의 유연성, 응용 가능성이 매우 높다는 장점을 가지고 있다. 염료감응 태양전지는 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지로서 1991년 스위스 Grätzel 연구팀에 의해 최초 개발되어 7.12%의 에너지 변환효율을 발표하면서 주목을 받기 시작했고<sup>1)</sup> 그 후 효율 향상을 위해 지속적으로 많은 연구가 진행되었다(Fig. 1). 2014년 Grätzel 연구팀에서 액셉터(Acceptor)에 BTD(2,1,3-benzothiadiazole)와 페닐기(Phenyl)를 도입한 D- $\pi$ -A 구조의 포피린 염료(SM315)와 코발트 전해질

\*Corresponding author: hkk777@korea.ac.kr

Received February 11, 2014; Revised February 27, 2014;

Accepted February 28, 2014



**Fig. 1.** 연도별 염료감응 태양전지 관련 논문 발행수(1991 - 2013) Online database(Web of Science)에서 키워드 "Dye sensitized solar cells" 검색

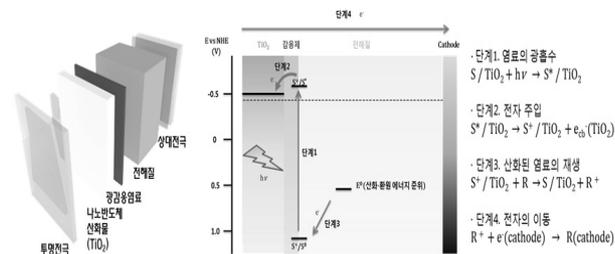
(Co(bpy)<sub>3</sub><sup>2+/3+</sup>)을 사용해 세계 최고 에너지 변환효율인 13%를 보고 하였다<sup>2)</sup>.

## 2. 염료감응 태양전지 원리 및 연구동향

### 2.1 염료감응 태양전지의 구성 및 작동원리

일반적으로 염료감응 태양전지는 투명전극/나노반도체 산화물/광감응 염료/전해질/상대전극 등으로 구성된다. 염료감응 태양전지의 작동원리는 Fig. 2와 같이 다음의 4단계로 구분할 수 있다.

나노반도체 산화물(TiO<sub>2</sub>)표면에 흡착된 광감응제(염료)가 태양 빛을 흡수하여 바닥 상태(HOMO)에 있던 전자가 들뜬 상태(LUMO)로 전이되고(단계 1), 들뜬 전자가 보다 안정한 에너지 준위인 TiO<sub>2</sub>의 전도대(Coduction Band)로 이동한다(단계 2). 산화된 염료가 전해질로부터 전자를 받아 환원되고(단계 3), TiO<sub>2</sub>의 전도대(Coduction Band)에 주입된 전자가 전도성 기관까지 이동해 전기로서 사용되며 상대전극에 도달한 후 산화된 전해질에 전자를 전달하여 환원시킨다(단계 4). 이러한 순환 과정을 통해 빛에너지를 전기에너지로 변환시키는 염료감응 태양전지가 완성된다. 염료감응 태양전지의 에너지 변환효율은 입사된 빛에너지(P<sub>in</sub>)에 대한 발생된 전기에너지(P<sub>out</sub>) 비의 값으로 아래의 식 (1)에 의해 표현되고 전류-전압 곡선(J-V Curve)에



**Fig. 2.** 염료감응 태양전지의 구성 및 작동원리

서 단락전류밀도( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ), 필팩터( $FF$ )의 측정값으로부터 계산된다.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \tag{1}$$

고효율의 염료감응 태양전지를 제작하기 위해서는 높은 단락전류밀도( $J_{sc}$ ), 개방전압( $V_{oc}$ ), 필팩터( $FF$ )가 필요하고 이는 전해질의 선택에 큰 영향을 받게 된다. 최근 코발트 전해질 기반의 염료감응 태양전지는 13%에 달하는 세계 최고 수준의 높은 에너지 변환효율을 보고하고 있다. 따라서, 본 총설에서는 현재 활발히 연구되고 있는 염료감응 태양전지의 중요한 구성요소인 코발트 전해질의 특징과 최신 연구동향 등을 전반적으로 소개하고자 한다.

### 2.2 전해질의 특성 요구 조건 및 연구동향

전해질의 특성 요구 조건으로는 높은 이온전도도와 전극에 대한 화학적, 전기화학적 안정성이 우수하고 휘발성이 낮으며 가격이 저렴해야 한다. 염료감응 태양전지에서 적용 가능한 전해질의 종류는 다양한데 물리적 특성과 구성 등에 따라 액체, 고체, 준고체 전해질 등으로 나눌 수 있다. 대표적인 액체 전해질인 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질의 경우 1991년 Grätzel 연구팀에서 루테늄 염료(Z316)에 적용하여 7.1%의 에너지 변환효율을 최초로 보고하였고<sup>1)</sup> 1993년 Nazeeruddin 연구팀에서 루테늄(N3) 염료를 사용하여 10.3%의 에너지 변환효율을 보고하였다<sup>3)</sup>. 이후 2001년 Nazeeruddin 연구팀에서 Black dye로 불리는 루테늄 염료(N749)를 사용해 10.4%의 에너지 변환효율을 달성하였다<sup>4)</sup>. 2005년에는 N3 루테늄 염료와 비슷한 구조의 N719 루테늄 염료를 개발하여 11.18%의 높은 에너지 변환효율을 발표하였다<sup>5)</sup>. 하지만 액체 전해질은 전해액 누액 및 휘발, 약한 기계적 물성 등의 단점으로 인하여 염료감응 태양전지의 실용화에 큰 걸림돌로 작용하게 되었다. 이를 극복하기 위해 고체, 준고체 전해질 개발에 대한 연구가 활발히 진행되었는데 1995년 Cao 연구팀에서 최초로 젤 타입의 고분자 전해질을 이용한 염료감응 태양전지 제작이 시도되었다<sup>6)</sup>. 이후 1998년 Bach 연구팀에서 루테늄 염료(N3)와 정공 수송물질(Hole Transport Material)인 spiro-OMeTAD를 함께 사용해 0.74%의 에너지 변환효율의 고체형 염료감응 태양전지를 발표하였고<sup>7)</sup> 2001년 De Paoli 연구팀에서 용매가 없는 고체 고분자 전해질을 이용하여 1.6%의 에너지 변환효율을 보고하였다<sup>8)</sup>. 이후 지속적으로 많은 연구가 진행되었고 2011년 Grätzel 연구팀에서 몰함광계수가 높은 D-π-A 구조의 유기염료(Y123)와 spiro-OMeTAD를 정공 수송물질로 사용하여 고체형 염료감응 태양전지를 제작하였고 7.2%의 높은 에너지 변환효율을 보고하였다<sup>9)</sup>. 2013년 Yuh-Lang Lee 연구팀

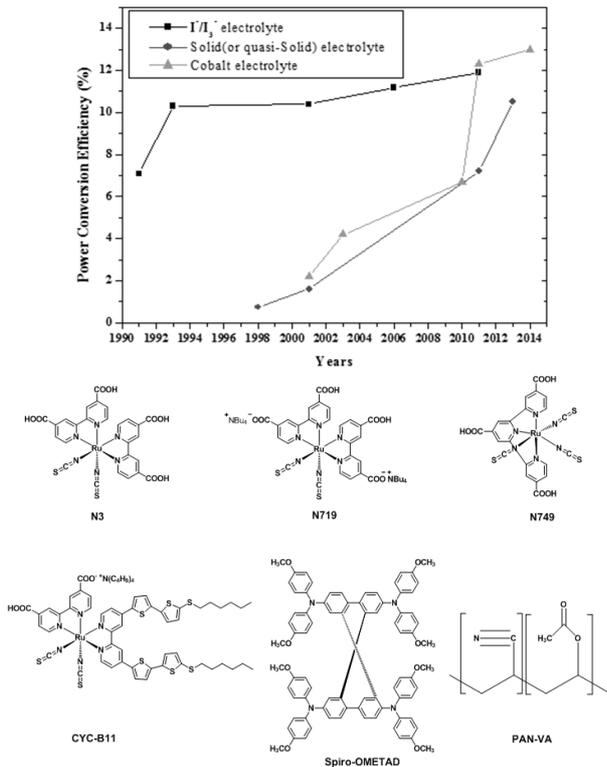


Fig. 3. 전해질별 효율 변화 추이 및 그에 따른 물질 구조

에서 루테튬 염료(CYC-B11)와 PAN-VA [Poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)] 공중합체를 준고체 전해질에 적용하여 10.5%의 높은 에너지 변환효율을 보고하였다<sup>10)</sup>. 아래의 Fig. 3은 전해질별 효율 변화 추이와 그에 따른 물질 구조이다.

### 2.3 코발트 전해질의 연구배경 및 동향

1991년 O'Regan, Grätzel 연구팀에 의해 액체형 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질을 사용한 염료감응 태양전지가 발표된 이후 현재까지 많은 연구들이 진행되어 왔다. I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질은 나노다공성 반도체 산화물(TiO<sub>2</sub>)에서 침투하기 용이하고 매우 빠른 염료 재생력과 상대적으로 느린 재결합의 장점이 있다. 하지만 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질에서 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 I<sub>2</sub>를 유기용매에 녹여 생성하는데 유기 용매는 증기압이 높아 휘발, 누액 및 약한 기계적 물성 등의 약점이 있다. 또한 염료감응 태양전지를 대면적화로 제작할 경우 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 구리, 은과 같은 금속전극과의 반응으로 인해 부식이 진행 되는 등 장기 안정성에 문제가 있다. 뿐만 아니라 I<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 가시광선 영역에서의 빛 흡수 영역대가 넓어 염료와의 경쟁이 불가피해 광전류(J<sub>sc</sub>)를 제한시키고 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질의 낮은 산화환원 에너지 준위(0.3~0.4V vs. NHE)로 인해 개방전압(V<sub>oc</sub>)의 한계점이 드러났으며<sup>36)</sup>, 이러한 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질을 대체할 전해질의 필요성이 대두되어 많은 연구가 진행되었다<sup>11-15)</sup>. I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질을 대체할 유력한 전해질 중 코발트 전해질이 주목받고 있다. 코발트 전해질의 경우 I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> 전해질보다 가시광선 영역에서 빛 흡수영역대가 작고

Redox couple	Redox potential (vs NHE)
[I <sup>-</sup> /I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	0.3 ~ 0.4 V
[Co(dbbp) <sub>2</sub> <sup>2+/3+</sup> ]	0.6 V
[Co(t-bu <sub>2</sub> bpy) <sub>3</sub> <sup>2+/3+</sup> ]	0.43 V
[Co(bpy) <sub>3</sub> <sup>2+/3+</sup> ]	0.56 V
[Co(phen) <sub>3</sub> <sup>2+/3+</sup> ]	0.62 V
[Co(bpy-pz) <sub>2</sub> <sup>2+/3+</sup> ]	0.86 V
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(NMBI) <sup>2+/3+</sup> ]	0.71 V
[Co(PY5Me <sub>2</sub> )(tBP) <sup>2+/3+</sup> ]	0.78 V
[Co(bpyPY4) <sup>2+/3+</sup> ]	0.46 V

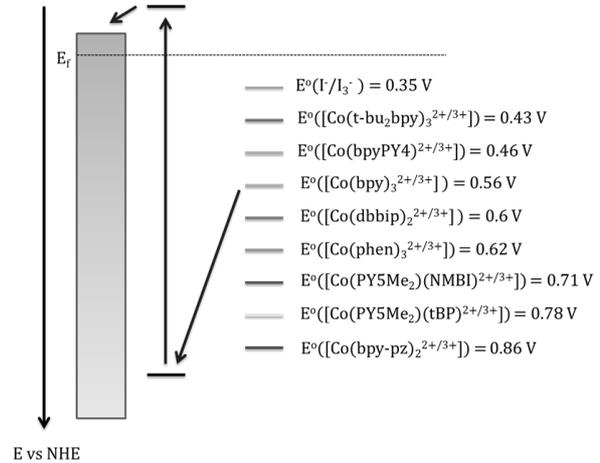


Fig. 4. 전해질의 산화-환원 에너지 준위

다양한 리간드와 전자주개 또는 받개 그룹 도입을 통해 전해질의 산화 환원 에너지 준위를 원하는 대로 조절하여 얻을 수 있기 때문이다(Fig. 4)<sup>16)</sup>. 이로 인해 염료 재생 구동력(Dye Regeneration Driving Force) 최적화는 물론 높은 개방전압(V<sub>oc</sub>)을 얻을 수 있는 장점이 있다.

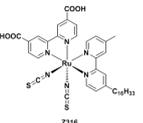
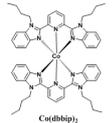
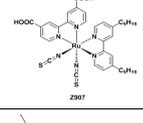
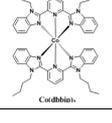
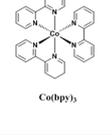
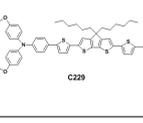
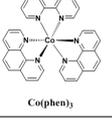
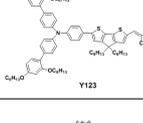
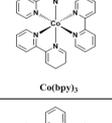
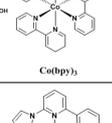
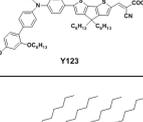
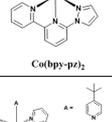
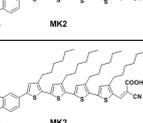
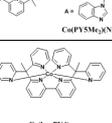
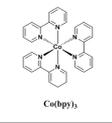
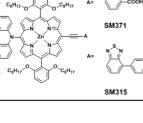
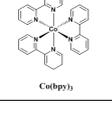
2001년 Nusbaumer 연구팀에서 최초로 코발트 착물을 이용한 전해질을 개발, 염료감응태양전지에 적용시켰으며, 루테튬 염료(Z316)와 Co(dbbp)<sub>2</sub><sup>2+/3+</sup>를 사용해 2.2%의 에너지 변환효율을 얻어내면서 아이오딘을 대체할만한 전해질로 주목을 받기 시작했다<sup>17)</sup>. 2002년 Sapp 연구팀에서 다양한 폴리피리딘(Polypyridine) 리간드를 합성한 코발트 전해질을 발표하면서 코발트 전해질의 개발에 대한 연구가 활발히 진행되었다<sup>18)</sup>. 발표된 코발트 착물 중에서 Co(t-bu<sub>2</sub>bpy)<sub>3</sub><sup>2+/3+</sup>은 기존의 아이오딘 전해질과 비교하여 약 80%이상의 에너지 변환효율을 나타냈다. 2003년에는 Nusbaumer 연구팀에서 다양한 시리즈의 코발트 전해질을 합성해 연구하였는데 루테튬 염료(Z907)과 Co(dbbp)<sub>2</sub><sup>2+/3+</sup> 간의 조합이 4.2%로 최고 에너지 변환효율을 나타내면서 아이오딘 대체 차세대 전해질로써 많은 기대를 받았다<sup>19)</sup>. 하지만 2003년부터 2009년까지 Online database (Web of Science)에 등록된 염료감응 태양전지 관련 논문은 거의 2700편이 넘었지만 코발트 전해질을 주제로 발표된 논문은 7년 동안 연간 한 편 정도만 발표되었다<sup>20)</sup>. 그 이유는 첫째, TiO<sub>2</sub> 전도대(Conduction Band)에 주입된 전자와 산화된 3가 코발트 착물간의 재결합 현상(Charge

Recombination)이 나타났으며, 둘째, 아이오딘 전해질에 비해 상대적으로 코발트 착물이 크기 때문에  $\text{TiO}_2$  기공 사이를 통과하지 못해 발생하는 물질수송(mass transport)의 한계점과 전해질의 낮은 확산계수로 인해 발생하는 전자수송의 문제점이 나타났다. 위와 같은 문제점들에 대한 연구가 진행되던 중에 2009년 Hagfeldt 연구팀에서 D- $\pi$ -A 구조를 가진 새로운 개념의 유기 염료가 개발되었는데 긴 알콕시(Alkoxy) 사슬 치환기를 전자주개 그룹에 결합한 D35 유기 염료를 아이오딘 전해질에 적용하였더니 6%의 에너지 변환효율을 보고하였다<sup>21)</sup>. 2010년 동일한 염료(D35)에  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$  코발트 전해질을 적용하여 6.7%의 높은 에너지 변환효율을 달성하였다<sup>22)</sup>. 이러한 높은 에너지 변환효율의 원인은 염료의 전자주개 그룹에 소수성의 알콕시 사슬기를 치환하면서  $\text{TiO}_2$  광전극에 산화된 코발트 3가 착물이 접근하는 것을 방해해서 전하 재결합을 막았기 때문이다. 이전 연구들은 대부분 코발트 리간드에 벌크(Bulk)한 알킬기를 치환하여 재결합을 방지하려 했으나 낮은 확산계수의 한계점으로 인하여 큰 효과를 보지 못하였다. 2011년 중국의 Wang 연구팀은 D- $\pi$ -A 구조의 새로운 유기 염료(C229)와 페난트롤린(1,10-Phenanthroline) 리간드를 배위한  $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+/3+}$  전해질을 사용하여 9.4%의 에너지 변환효율을 발표했는데 이는 같은 조건에서 6.7%의 아이오딘 전해질 보다 높은 결과였다<sup>23)</sup>. 같은 해 Grätzel 연구팀에서 D- $\pi$ -A 구조의 유기염료(Y123)와 바이피리딘(2,2-Bipyridine) 리간드를 배위한  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$  전해질을 사용하여 9.6%의 놀라운 에너지 변환효율을 얻었다<sup>24)</sup>. Y123 유기 염료는 전자주개 그룹에 4개의 알콕시(Alkoxy) 사슬을 포함하고  $\pi$ -bridge 부분에 2개의 헥실(Hexyl) 사슬을 치환하여  $\text{TiO}_2$  광전극에 산화된 코발트 3가 착물이 접근하는 것을 막는 효과를 극대화시켰다. 이어서 고효율의 유기염료(Y123)와 포피린 염료(YD2-o-C8)를 공감응하고  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$  전해질을 사용해 12.3%라는 높은 에너지 변환효율을 발표하였다<sup>25)</sup>. 2012년에는 Y123 유기 염료와  $\text{Co}(\text{bpy-pz})_2^{2+/3+}$  코발트 전해질을 사용해 무려 1V에 달하는 개방전압( $V_{oc}$ )과 10%가 넘는 에너지 변환효율을 보고하였다<sup>26)</sup>. 바이피리딘(2,2-Bipyridine) 리간드에 전자받개 그룹인 피라졸(pyrazole)을 합성하여 코발트 착물이 안정해지면서 조금 더 양전위의 산화-환원 에너지 준위(Positive Redox Potential)를 갖게 되어  $\text{TiO}_2$ 의 페르미 준위(Fermi Level)와 전해질 산화-환원 에너지 준위간의 간격이 넓어지면서 더 높은 개방전압( $V_{oc}$ )이 결정된다. 같은 해, MuHammad K.Kashif 연구팀에서 결합자리가 두 자리(Bidentate) 또는 세 자리(Tridentate)의 리간드를 합성한 기존의 코발트 착물과는 달리 다섯 자리(Pentadentate) 리간드를 합성한  $[\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})]^{2+/3+}$  라는 새로운 형태의 코발트 전해질을 발표하였다.<sup>27)</sup>  $\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{MeCN})$ 은 촉매로 보고된 코발트 착물이지만 염료감응 태양전지의 전해질로 쓰기 위해 한 자리(Monodentate) 리간드를 다른

리간드로 치환하였다. 즉, 한 자리(Monodentate) 리간드인 MeCN은 상대적으로 코발트 금속과의 결합력이 약하기 때문에 tBP(4-tert-Butylpyridine)나 NMBI (N-methylbenzimidazole)과 같이 더 강력한 루이스 염기가 존재한다면 다른 한 자리(Monodentate) 리간드로 쉽게 치환 될 수 있는데 이렇게 치환된 한 자리(Monodentate) 리간드에 따라 코발트 착물의 산화-환원 에너지 준위가 바뀌어 다양하게 산화-환원 에너지 준위를 조절할 수 있다는 장점이 있다. D- $\pi$ -A 구조의 유기 염료인 MK2에 NMBI (N-methylbenzimidazole)가 치환된  $\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{NMBI})^{2+/3+}$ 를 적용하였더니  $10\text{mWcm}^{-2}$ ,  $100\text{mWcm}^{-2}$  조건에서 각각 9.2%와 8.4%의 에너지 변환효율을 나타냈고, tBP(4-tert-Butylpyridine)가 치환된  $\text{Co}(\text{PY5Me}_2)(\text{tBP})^{2+/3+}$ 를 사용하였더니 약 1V에 해당하는 개방전압( $V_{oc}$ )을 나타냈다. 다음 해 같은 연구팀에서 여섯 자리(Hexadentate) 리간드를 새롭게 합성한 코발트 전해질을 발표하였다<sup>28)</sup>. 이와 같이 여러 자리(mMultidentate) 리간드의 경우 킬레이트 효과(Chelating Effect)에 의해 주개 자리 수가 증가하여 큰 엔트로피를 갖게 되어 착물 안정도 상수가 높게 되고 전자 전달 속도를 결정하는 재배열 에너지와 관련이 있으며 염료 재생 속도와 전하 재결합을 결정하게 된다. MK2 염료에 두 자리(Bidentate) 리간드인 바이피리딘(2,2'-Bipyridine)를 치환한  $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$  전해질과 여섯 자리(Hexadentate) 리간드를 치환한  $\text{Co}(\text{bpyPY4})^{2+/3+}$  전해질을 비교, 분석하였는데 각각  $7.8\pm 0.2\%$ 와  $8.3\pm 0.1\%$ 의 에너지 변환효율을 보고했다. 2014년 Grätzel 연구팀에서 염료의 억셉터(Acceptor) 부분에 BTD(2,1,3-Benzothiadiazole) 그룹을 도입한 2종의 포피린 염료(GY21, GY50)를 개발하였는데 GY21의 경우 BTD(2,1,3-Benzothiadiazole)를 Anchoring 그룹인 카복실산과 연결했고 GY50는 BTD(2,1,3-Benzothiadiazole)와 카복실산 사이에 페닐기(Phenyl)를  $\pi$ -spacer로 연결하였다<sup>29)</sup>. GY21와 코발트 전해질( $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ )를 사용하여 2.52%의 낮은 에너지 변환효율을 나타내었고 반면 페닐기(Phenyl)가 도입된 GY50은 12.75%의 높은 에너지 변환효율을 보고하였다. 그 이유로는 페닐기(Phenyl)의 도입으로 인해 흡수 스펙트럼이 약간 단파장 이동(Blue Shift) 되었지만 코발트 전해질과의 재결합(Recombination)을 100배 가량 감소시켰기 때문이다. 같은 해 Grätzel 연구팀에서 GY50과 비슷한 형태의 포피린 염료 2종(SM315, SM371)을 발표하였는데, SM315는 억셉터(Acceptor) 부분에 BTD(2,1,3-benzothiadiazole)와 페닐기(Phenyl)를 anchoring 그룹인 카복실산 사이에 연결하였고 SM371은 페닐기(Phenyl)만 Anchoring 그룹인 카복실산 사이에 연결하였다<sup>2)</sup>. SM371와 코발트 전해질( $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ )를 사용해 측정하였더니 12%의 에너지 변환효율을 나타내었고, BTD가 도입된 SM315는 무려 13%로 현재까지 보고된 염료감응 태양전지 효율에서 가장 높은 효율을 나타내고 있다. 세계 최고 에너지 변환효율을 보고하였다. 포피린 염

료의 억셉터(Acceptor)부분에 BTD의 도입으로 인해 빛 수확 능력(LHE)이 향상되어 흡수 영역대가 넓어져 광전류( $J_{sc}$ )가 상승하고, 이로 인해 높은 에너지 변환효율을 얻을 수 있었다. 아래의 Table 1은 위에 언급된 다양한 염료와 코발트 전해질의 구조 및 에너지 변환효율을 연도별로 나타내었다.

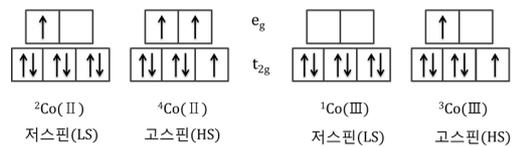
**Table 1.** 다양한 염료와 코발트 전해질의 구조 및 연도별 에너지 변환효율

연도	염료	코발트전해질	효율
2001	 Z316	 Co(dbbp) <sub>2</sub>	2.2% <sup>(17)</sup>
2003	 Z997	 Co(dbbp) <sub>2</sub>	4.2% <sup>(19)</sup>
2010	 D35	 Co(bpy) <sub>3</sub>	6.7% <sup>(22)</sup>
2011	 C229	 Co(phen) <sub>3</sub>	9.4% <sup>(23)</sup>
2011	 Y123	 Co(bpy) <sub>3</sub>	9.6% <sup>(24)</sup>
2011	 Y02-C8, Y123	 Co(bpy) <sub>3</sub>	12.3% <sup>(25)</sup>
2012	 Y123	 Co(bpy-pz) <sub>2</sub>	10.08% <sup>(26)</sup>
2012	 MK2	 Co(Py5M2)(BP) Co(Py5M2)(NMBH)	6.1% <sup>(27)</sup> 8.4%
2013	 MK2	 Co(bpy-Py4)	8.3% <sup>(28)</sup>
2014	 GY21, GY50	 Co(bpy) <sub>3</sub>	2.52% <sup>(29)</sup> 12.75%
2014	 SM371, SM315	 Co(bpy) <sub>3</sub>	12% <sup>(30)</sup> 13%

### 3. 코발트 전해질의 염료 재생과 재결합

#### 3.1 스핀 상태에 따른 전자 배치

일반적으로 코발트 2가 착물은 d 궤도함수에 7개의 전자가 배치되어 있고 고스핀(High Spin), 저스핀(Low Spin)과 같이 두 가지 전자 배치가 가능하다. 저스핀(Low Spin)은 이중항(Doublet) 상태로 코발트 금속의  $t_{2g}$  궤도함수에 6개의 d전자와  $e_g$  궤도함수에 1개의 d전자로 채워져 있고, 고스핀(High Spin)은 사중항(Quartet) 상태로  $t_{2g}$  궤도함수에 5개의 d전자와  $e_g$  궤도함수에 2개의 d전자로 채워져 있다. 이와 마찬가지로, 코발트 3가 착물의 전자배치는 저스핀(Low Spin)과 고스핀(High Spin)으로 나뉘며, 저스핀은 단일항(Singlet) 상태로  $t_{2g}$  궤도함수에 6개의 d전자가 가득 차 있고 고스핀은 삼중항(Triplet) 상태로  $t_{2g}$  궤도함수에 5개의 d전자와  $e_g$  궤도함수에 1개의 d전자로 채워져 있다 (Fig. 5)<sup>30-31,35</sup>.



**Fig. 5.** Co<sup>2+/3+</sup>의 스핀상태에 따른 전자배치<sup>35)</sup>

#### 3.1.1 자유 에너지 변화 폭( $\Delta G^0$ )에 따른 속도상수(lnk)

산화된 염료와 코발트 전해질간의 염료 재생 전자 전달의 속도 상수는 Marcus 속도식 식 (2)에 의해 결정된다<sup>32-33</sup>.

$$k_{et} = \frac{H_{AB}^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 - \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2)$$

전자 전달 과정의 자유에너지 변화 폭( $\Delta G^0$ )은 염료 재생 구동력(Regeneration Driving Force)과 동일하며 염료의 바닥상태 산화 에너지 준위와 전해질의 산화·환원 에너지 준위의 차이로 부터 구할 수 있다. 재배열 에너지( $\lambda$ )는 전자의 이동 없이 반응물이 생성물의 핵간 거리를 갖도록 하기 위해 필요한 에너지를 말하는데 여기서 반응물은 산화된 염료-코발트 2가 착물, 생성물은 환원된 염료-코발트 3가 착물이다<sup>35</sup>.

전자 전달 과정의 자유 에너지 변화 폭( $\Delta G^0$ )에 따른 속도 상수(lnk) 그래프를 살펴보면, 크게 3단계의 전자전달 속도 영역으로 구분할 수 있다(Fig. 6)<sup>32</sup>.

(I)  $-\Delta G^0 < \lambda$ : 염료재생 구동력( $\Delta G^0$ )이 증가할수록 염료재생 속도상수가 증가한다. 대부분의 코발트 전해질은 정상적인 전자전달 속도 영역(Marcus Normal Region)에 존재한다.

(II)  $-\Delta G^0 = \lambda$ : 자유에너지 변화폭( $\Delta G^0$ )과 재배열 에너지( $\lambda$ )

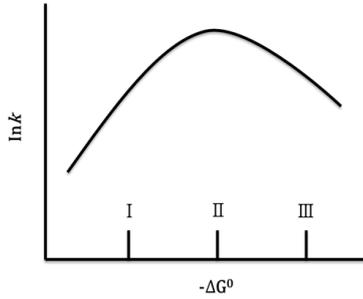


Fig. 6. 전자 전달 과정의 자유 에너지 변화 폭(ΔG<sup>0</sup>)에 따른 속도 상수(lnk)

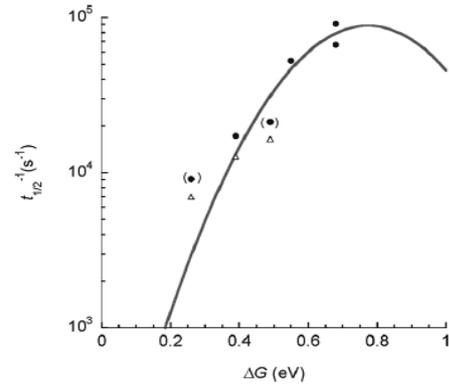
가 동일할 때 아래의 식에 의하여 ΔG\* (자유 활성화 에너지)가 0 이 되어 전자 전달 속도가 가장 빠르다.

$$\Delta G^* = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \quad (3)$$

(III) -ΔG<sup>0</sup> > λ : 자유에너지변화(ΔG<sup>0</sup>)가 더욱 더 커져서 재배열 에너지(λ)보다 커지게 되면 역으로 전자 전달 속도상수가 감소하게 되는 뒤집힌 전자전달 속도영역(Marcus Inverted Region) 이 나타나게 되어 염료재생 속도상수는 감소하게 된다.

### 3.1.2 염료 재생 구동력(ΔG<sup>0</sup>)과 재배열 에너지(λ)

2011년 Hagfeldt 그룹에서 D-π-A 구조의 유기염료 D35와 다양한 코발트 전해질을 사용해 염료 재생(Regeneration)의 t<sub>1/2</sub>(Half Time)와 구동력(Driving Force), 재생 효율, IPCE (Incident-Photon- to-Electron Conversion Efficiency) 등을 분석하였다(Fig. 7)<sup>33</sup>. 산화된 D35 염료- 코발트 2가 착물간의 재배열 에너지(λ) 계산값은 0.8±0.1 eV가 되고 코발트 -ΔG<sup>0</sup> 값의 범위는 0.26 ~ 0.68 eV가 된다. 결과적으로 (I) -ΔG<sup>0</sup> < λ가 되어 전자 전달 과정의 자유 에너지 변화 폭(ΔG<sup>0</sup>)에 따른 속도 상수 (lnk) 그래프에서 정상적인 전자전달 속도 영역(Marcus Normal Region)에 존재하게 된다. 이 영역에서는 -ΔG<sup>0</sup> 값이 증가할수록 속도상수가 증가하기 때문에 -ΔG<sup>0</sup> 값이 0.68 eV인 [Co(dmb)<sub>3</sub>]<sup>III</sup>와 [Co(dtb)<sub>3</sub>]<sup>III</sup>가 염료재생 속도가 각각 11μs, 15μs로 가장 빠르다. 다만, 동일한 -ΔG<sup>0</sup> 값임에도 불구하고 [Co(dtb)<sub>3</sub>]<sup>III</sup>의 염료재생 속도가 [Co(dmb)<sub>3</sub>]<sup>III</sup>보다 느렸는데 주된 이유로는 리간드에 치환된 tert-부틸기가 메틸기보다 구조적으로 벌크(Bulk)하기 때문에 전자 짝지음 상수가 감소하여 전자 전달 속도가 느려지는 것으로 보고하였다. I/I<sub>3</sub> 전해질의 경우 동일한 조건에서 t<sub>1/2</sub>(Half Time)은 15μs로 코발트 바이피리딘(Bipyridine) 리간드 계열과 거의 비슷하다. 그리고 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>III</sup>은 [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>III</sup>와 비슷한 염료 재생 구동력(ΔG<sup>0</sup>)과 착물 크기에도 불구하고 약 3배 가량 느리게 나오는데 이 논문에서는 사용된 [Co(phen)<sub>3</sub>]<sup>III</sup>의 농도가 [Co(bpy)<sub>3</sub>]<sup>III</sup> 보다 상대적으로 낮고 서



redox couple	-ΔG <sup>0</sup> (eV) <sup>a</sup>	t <sub>1/2</sub> (μs)	Φ <sub>reg</sub>	IPCE (%) <sup>b</sup>
D35 + inert electrolyte		323		
iodide/triiodide	0.79	15	0.95	86
[Co(dmb) <sub>3</sub> ] <sup>III</sup>	0.68	11	0.98	88
[Co(dtb) <sub>3</sub> ] <sup>III</sup>	0.68	15	0.95	89
[Co(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>III</sup>	0.55	19	0.94	88
[Co(phen) <sub>3</sub> ] <sup>III</sup>	0.49	61	0.81	85
[Co(Cl-phen) <sub>3</sub> ] <sup>III</sup>	0.39	79	0.76	75
[Co(NO <sub>2</sub> -phen) <sub>3</sub> ] <sup>III</sup>	0.26	143	0.56	62

Fig. 7. 염료 재생 구동력(ΔG<sup>0</sup>)과 재배열 에너지(λ)(Reprinted Anders Hagfeldt et al., J. Phys. Chem. C 2011, 115, 21500-21507<sup>33</sup>)

로 다른 용매(Acetonitrile : Ethylene Carbonate = 60: 40)를 혼합하여 사용했기 때문이라고 보고하였다.

또한 염료 재생 효율(Regeneration Efficiency)은 식 (4)에 의해 계산할 수 있다.

$$\Phi_{reg} = \frac{k_{reg}}{k_{reg} + k_{recl}} = 1 - \frac{t_{1/2redox}}{t_{1/2inert}} \quad (4)$$

[k<sub>reg</sub> = 전해질의 염료재생 속도상수, k<sub>recl</sub> = TiO<sub>2</sub>의 전도대 (Conduction Band)에서 산화된 염료로의 전자 이동 속도상수 (Back Electron Transfer)]

바이피리딘(Bipyridine) 리간드 계열의 코발트 전해질은 94-98%의 높은 염료 재생 효율을 보였으나 페난트롤린(Phenanthroline) 리간드 계열의 코발트 전해질은 느린 염료 재생 속도로 인해 56-81%의 낮은 염료 재생 효율을 나타냈다. 특히, [Co(NO<sub>2</sub>-phen)<sub>3</sub>]<sup>III</sup>의 경우 -ΔG<sup>0</sup> 값이 0.26 eV로 낮아 정상적인 전자전달 속도 영역 (-ΔG<sup>0</sup> < λ)에서 보면 가장 느리기 때문에 재생 효율이 56%로 가장 떨어진다.

입사 광전 변환효율인 IPCE (Incident-Photon-to-electron Conversion Efficiency)는 식 (5)와 같이 4가지 인자들(η<sub>LHE</sub>, η<sub>inj</sub>, η<sub>reg</sub>, η<sub>coll</sub>)에 의해 영향을 받는데 특히 η<sub>reg</sub> (염료 재생 효율)과 η<sub>coll</sub> (전하수집 효율)은 제한요인으로써 IPCE 값에 중요한 영향을 끼친다.

$$IPCE = \eta_{LHE} \eta_{inj} \eta_{coll} \quad (5)$$

[ $\eta_{LHE}$  = 빛 수확 효율,  $\eta_{inj}$  = 전자 주입 효율,  $\eta_{reg}$  = 염료 재생 효율,  $\eta_{coll}$  = 전하 수집 효율]

450 nm 파장대에서 염료재생 속도가 빠른 바이피리딘(Bipyridine) 리간드 계열의 코발트 전해질은 무려 90%에 육박하는 IPCE 값을 나타내었고 페난트롤린(Phenanthroline) 리간드 계열의 코발트 전해질은 상대적으로 낮은 IPCE 값을 나타내었는데 이는 느린 염료재생 속도에 의해 염료 재생 효율이 낮아지기 때문이다.

### 3.1.3 스핀상태에 따라 달라지는 재배열 에너지( $\lambda$ )와 전자 전달 속도

2001년 Akio Yoshimura 연구팀에 의하면 고스핀(High Spin)의 코발트 착물( $[Co(bpy)_3]^{2+}$ )보다 저스핀(Low Spin)의 코발트 착물( $[Co(tpy)_2]^{2+}$ )이 동일한 루테튬 착물( $[Ru(dcbpy)_3]^{3+}$ )에 전자 전달 속도가 더 빠르다고 보고하였는데 이는  $[Co(tpy)_2]^{2+}$  착물이( $[Co(bpy)_3]^{2+}$ ) 착물보다 내부 재배열 에너지( $\lambda$ )가 더 낮기 때문이다<sup>34</sup>. 2012년 De Angelis 연구팀에서 다양한 루테튬 염료와 코발트 전해질 간의 재배열 에너지( $\lambda$ )를 고스핀(High Spin)/저스핀(Low Spin) 상태에 따라 각각 계산하였다<sup>35</sup>. 고스핀(High Spin)  $\lambda$  값의 범위는 1.36 - 1.45 eV, 저스핀(Low Spin)  $\lambda$  값의 범위는 0.61 - 0.72 eV로 보고하였다. 저스핀(Low Spin) 상태의  $[Co(bpy)_3]^{2+}$  착물이 고스핀(High Spin) 상태보다 더 낮은 재배열 에너지( $\lambda$ )를 가지게 되어 산화된 염료와 코발트 2가 착물간의 활성화 에너지가 낮아지게 된다. 이로 인해 더 빠른 염료 재생 전자 전달 속도를 가질 것으로 예측하였다.

### 3.1.4 킬레이트 효과(Chelating effect)

착물의 리간드의 주개 자리 수가 증가하면 할수록 킬레이트 효과(Chelating Effect)에 의해 착물의 안정도가 증가한다. 일반적으로 내부권(Inner-sphere) 재배열 에너지( $\lambda$ )는 금속 착물의 전자 자기 교환(Electron Self-exchange)반응과 관련 있고 식 (6)으로 나타낼 수 있다<sup>27,28</sup>.

$$\Delta G_{inner} = \frac{n}{2} \frac{f_{III} f_{II}}{f_{III} + f_{II}} \Delta X^2 \quad (6)$$

[ $f_i$  =  $Co^{2+}$ 와  $Co^{3+}$ 의 리간드 결합 세기 상수,  $\Delta X = n$  결합 거리의 변화]

일반적으로 저스핀(Low Spin)의  $Co^{3+}$ 와 고스핀(High Spin)의  $Co^{2+}$ 간의 스핀상태가 바뀔 때 약 1eV의 큰 내부권(Inner-sphere) 재배열 에너지( $\lambda$ )가 필요하게 되어  $TiO_2$  광전극과 산화된 코발트 전해질간의 재결합 속도가 느려진다. 2012년 Muhammad

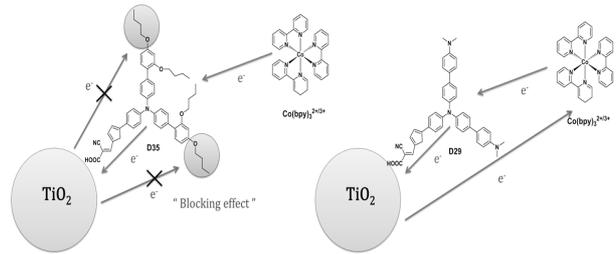


Fig. 8. 전자 재결합 방지 효과(Blocking effect)

K. Kashif 연구팀에 의하면 두자리(Bidentate) 리간드의  $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$ 와 다섯 자리(Pentadentate) 리간드의  $[Co(PY5Me_2)(NMBI)]^{2+/3+}$  간의  $f_i$ 와  $n$ 값은 거의 유사하지만 각각의  $\Delta X$ 의 값은  $[Co(bpy)_3]^{2+/3+} = 0.20 \text{ \AA}$ ,  $[Co(PY5Me_2)(NMBI)]^{2+/3+} = 0.15 \text{ \AA}$ 로 차이가 난다<sup>27</sup>. 위의 식에 의해  $[Co(PY5Me_2)(NMBI)]^{2+/3+}$ 의 내부권 재배열 에너지가  $[Co(bpy)_3]^{2+/3+}$ 보다 작아서 더 빠른 염료 재생 속도를 예측할 수 있지만  $TiO_2$  광전극과 산화된 코발트 전해질간의 재결합 속도 또한 빠르게 증가한다. 2013년에 보고된 여섯 자리(Hexadentate) 리간드의  $Co(bpyPY4)^{2+/3+}$ 에 대한 연구 결과를 보면  $Co^{2+}$ 와  $Co^{3+}$ 간의 산화 환원이 진행 될 때 코발트 금속과 리간드간의 결합의 강도가 매우 강하여 구조적인 변화를 제한하게 된다<sup>28</sup>. 이처럼 코발트에 여러 자리(Multidentate) 리간드를 적용하게 되면 내부권(Inner-sphere) 재배열 에너지( $\lambda$ )가 낮아져서 빠른 염료 재생 속도를 얻을 수 있으며 구조적으로 매우 안정해진다.

### 3.2 전자 재결합 방지 효과(Blocking Effect)

$TiO_2$  광전극 표면과 산화된 코발트 착물간의 전하 재결합 (Charge Recombination)이 발생하면 낮은 전하 수집 효율( $\eta_{coll}$ )을 나타나게 되고 이는 곧 광전류에 영향을 끼친다. 즉, 코발트 3가 착물이  $TiO_2$  광전극 표면에 접근하게 되면  $TiO_2$ 의 전도대 (Conduction Band)에 주입된 전자와 재결합 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 근본적으로 산화된 코발트 3가 착물과  $TiO_2$  광전극 표면간의 접촉을 막는 것이 필요하다고 판단된다<sup>36</sup>. 2010년 Hagfeldt 연구팀에서 전자 주개 그룹에 알콕시(Alkoxy) 사슬을 치환한 D35 염료와 N,N-dimethylaniliny1 그룹을 치환한 D29 염료를 코발트 전해질( $Co(bpy)_3^{2+/3+}$ )에 적용하였다(Fig. 8)<sup>22</sup>. D35 염료가 D29 염료보다 높은 에너지 변환효율을 보고하였는데 이는 알콕시(Alkoxy) 사슬을 통한  $TiO_2$  광전극 표면에서의 전자 재결합 방지 효과 때문이다.

## 4. 맺는말 및 전망

본 총설에서는 염료감응 태양전지용 코발트 전해질의 특징과 연구동향 등을 살펴보았다. 코발트 전해질은 금속전극과의

부식성이 없어 장기적으로 안정하며, 빛 흡수 영역대가 넓지 않고 산화 환원 에너지 준위가 조절 가능하여 높은 개방전압( $V_{oc}$ )을 얻을 수 있어 궁극적으로 고효율·장기안정성의 염료감응 태양전지가 제작가능하다. 하지만  $TiO_2$  광전극 표면과 코발트 전해질간의 전자 재결합(Recombination)으로 인한 전류값 손실이 크고 코발트 착물의 물질수송(mass-transport)의 한계점이 존재하기 때문에 이를 극복하기 위한 연구가 진행되고 있다.

코발트 전해질의 염료 재생 구동력( $\Delta G^0$ : Regeneration Driving Force)은 Marcus 속도식에 의해 결정되고 재배열 에너지( $\lambda$ )와 관련이 있다. 염료감응 태양전지에서 대부분의 코발트 전해질은 염료재생 구동력( $\Delta G^0$ )이 증가할수록 염료재생 속도상수가 증가하는 정상적인 전자전달 속도 영역(Marcus Normal Region)에 존재하고 염료 재생효율과 IPCE는 Marcus 속도식에 의해 계산가능하다. 코발트 착물의 재배열 에너지( $\lambda$ )는 스핀상태에 따라 달라지는데 고스핀(High spin)보다 저스핀(Low Spin)일 경우 활성화 에너지가 낮아 전자 전달 속도가 더 빠르다. 또한 코발트 착물의 리간드 주개 자리 수가 증가할수록 킬레이트 효과(Chelating Effect)로 인해 착물 안정도가 증가하여 구조적 변화가 적게 되고, 내부권(Inner-sphere) 재배열 에너지( $\lambda$ )가 작아지게 되어 염료 재생 속도가 빠르게 증가한다.

$TiO_2$  광전극 표면과 산화된 코발트 3가 착물간의 전자 재결합(Recombination)을 방지하기 위해서는 알콕시(Alkoxy)나 알킬(Alkyl) 사슬이 치환된 염료의 개발이 필수적이다. 코발트 2가 착물은 산화된 염료를 재생시키고 난 후, 전자가 부족한 3가 착물이 되어 상대적으로 양(Positive)의 상태가 된다. 이때  $TiO_2$  광전극 표면과 접촉하게 되면 전자 재결합(Recombination)이 일어난다. 하지만 염료에 알콕시(Alkoxy)나 알킬(Alkyl) 사슬이 존재한다면 코발트 3가 착물이  $TiO_2$  광전극 표면에 접근하는 것을 막아 재결합을 방지할 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 코발트 전해질 기반의 염료감응 태양전지는 Marcus 이론을 바탕으로 염료 재생 구동력( $\Delta G^0$ ), 재배열 에너지( $\lambda$ ), 스핀상태 및 킬레이트 효과(Chelating Effect)에 대한 이론적인 연구가 필요하다. 아울러, 코발트 전해질과 상대전극간의 접촉 또한  $I_3^-$  전해질과 다르기 때문에 계면에서의 물질전달에 대한 이해와 해결 방법에 대한 연구 또한 필수적이다.

염료감응 태양전지는 향후 BIPV(Building Integrated Photovoltaics (건물 일체형 태양전지)), 초소형 고효율 저장장치 등 기존의 무기재료 기반의 태양전지로는 적용하기 힘든 다양한 응용분야로의 진출이 가능할 것으로 전망된다. 염료감응 태양전지의 변환 효율 및 성능은 전적으로 구성 핵심소재의 성능 및 효율성에 크게 의존하게 되는 소재 중심 기술이 핵심 산업이고, 기술개발에 따른 성능개선 여하에 따라 태양전지 시장전체에 미치는 영향이 매우 큰 차세대 태양전지 분야이다. 특히, 우리나라는 세계 최고의 기술력과 생산인프라를 보유하고 있는 반도체, LCD 및

OLED 디스플레이 강국으로 염료감응 태양전지 기술과 유사한 기반기술을 가지고 있다. 기술개발 후 산업화 시에 기존의 산업 인프라를 거의 활용 할 수 있어 매우 유리한 위치에 있으며 디스플레이, 반도체 강국의 위상을 이어가기 위한 차세대 태양전지용 핵심기술로, 소재/소자/장비기술을 포함한 원천 신기술을 성공적으로 개발한다면 고부가 가치의 상품 개발을 선점할 수 있다. 따라서, 국가의 신재생 에너지 신기술을 선도하고 국제경쟁력을 확보하여 21세기의 에너지 산업의 선도적 위치를 구축하고, 이를 통한 고부가가치의 첨단 에너지 산업을 창출하기 위해서는, 이 기술을 뒷받침하는 핵심 기초 연구로서, 분자수준에서 유용한 성질을 가진 물질을 창출하여 기능성 제어 및 첨단화할 수 있는 에너지 변환 기능성 신소재 화학의 중요성이 부각되고 있다. 기존 과학기술의 한계 극복을 위한 소재화학 기반의 기술 확립에 범국가적 관심과 역량을 집중한다면, 국내 과학기술 수준 향상은 물론, 에너지, 정보 산업 등 대표적 첨단 산업 기술의 국제 경쟁력 확보에 크게 기여할 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 2013년도 산업자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(과제번호:20123010010070).

## References

1. B. Oregan and M. Grätzel, "A low-Cost, high- efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $TiO_2$  film", *Nature*, Vol. 353, pp.737-740, 1991.
2. Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile F. E. Curchod, Negar Ashari-Astani, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, Md. Khaja Nazeeruddin and Michael Grätzel, "Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers", *Nature*, Vol. 6, pp. 242-247, 2014 (DOI:10.1038/NCHEM.1861).
3. M. K. Nazzerruddin, A. Kay, I. Podicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel, "Conversion of Light to Electricity by cis- $X_2$ Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on Nanocrystalline  $TiO_2$  Electrodes", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 115, pp.6382-6390, 1993.
4. Mohammad K. Nazeeruddin, Peter Pe'chy, Thierry Renouard, Shaik M. Zakeeruddin, Robin Humphry-Baker, Pascal Comte, Paul Liska, Le Cevey, Emiliana Costa, Valery Shklover, Leone Spiccia, Glen B. Deacon, Carlo A. Bignozzi, and Michael Grätzel, "Engineering of Efficient Panchromatic Sensitizers for Nanocrystalline  $TiO_2$ -Based Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*

- Vol. 123, pp.1613-1624, 2001.
5. Md. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru and M. Grätzel, "Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, pp. 16835-16847, 2005.
  6. Fei Cao, Gerko Oskam, and Peter C. Searson, "A Solid State, Dye Sensitized Photoelectrochemical Cell", *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, pp. 17071-17073, 1995.
  7. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer & M. Grätzel, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies", *Nature*, Vol. 395, pp.583-585, 1998.
  8. Ana F. Nogueira, James R. Durrant, and Marco A. De Paoli, "Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells Employing a Polymer Electrolyte", *Adv. Mater.*, Vol. 13, pp.826-830, 2001.
  9. Julian Burschka, Amalie Dualeh, Florian Kessler, Etienne Baranoff, Ngoc-L'e Cevey-Ha, Chenyi Yi, Mohammad K. Nazeeruddin and Michael Grätzel, "Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-Type Dopant for Organic Semiconductors and Its Application in Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, pp.18042-18045, 2011.
  10. Ching-Lun Chen, Ting-Wei Chang, Hsisheng Teng, Chun-Guey Wu, Chia-Yuan Chen, Yu-Min Yang and Yuh-Lang Lee, "Highly efficient gel-state dye-sensitized solar cells prepared using poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate)based polymer electrolytes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 15, pp. 3640-3645, 2013.
  11. T.W. Hamann, O. K. Farha and J. T. Hupp, "Outer-Sphere Redox Couples as Shuttles in Dye-Sensitized Solar Cells. Performance Enhancement Based on Photoelectrode Modification via Atomic Layer Deposition", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp. 19756-9764, 2008.
  12. S. Hattori, Y. Wada, S. Yanagida and S. Fukuzumi, "Blue Copper Model Complexes with Distorted Tetragonal Geometry Acting as Effective Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, pp. 9648-9654, 2005.
  13. D. Li, H. Li, Y. Luo, K. Li, Q. Meng, M. Armand and L. Chen, "Non-Corrosive, Non-Absorbing Organic Redox Couple for Dye-Sensitized Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 20, pp.3358-3365, 2010.
  14. H. Tian, X. Jiang, Z. Yu, L. Kloo, A. Hagfeldt and L. Sun, "Efficient Organic-Dye-Sensitized Solar Cells Based on an Iodine-Free Electrolyte", *Angew. Chem., Int. Ed.*, Vol. 49, pp.7328-7331, 2010.
  15. T. W. Hamann and J. W. Ondersma, "Dye-sensitized solar cell redox shuttles", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 4, pp. 370-381, 2011.
  16. J. Nelson, T. J. Amick and C. M. Elliott, "Mass Transport of Polypyridyl Cobalt Complexes in Dye-Sensitized Solar Cells with Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoanodes", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, pp. 18255-18263, 2008.
  17. H. Nusbaumer, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Co<sup>II</sup>(dbbip)<sub>2</sub><sup>2+</sup> Complex Rivals Tri-iodide/Iodide Redox Mediator in Dye-Sensitized Photovoltaic Cells", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 105, pp.10461-10464, 2001.
  18. S. A. Sapp, C. M. Elliott, C. Contado, S. Caramori and C. A. Bignozzi, "Substituted Polypyridine Complexes of Cobalt(II/III) as Efficient Electron-Transfer Mediators in Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, pp.11215-11222, 2002.
  19. H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser and M. Grätzel, "An Alternative Efficient Redox Couple for the Dye-Sensitized Solar Cell System", *Chem.-Eur. J.*, Vol. 9, pp. 3756-3763, 2003.
  20. Thomas W. Hamann, "The end of iodide? Cobalt complex redox shuttles in DSSCs", *Dalton Trans.*, Vol. 41, pp. 3111-3115, 2012.
  21. D. P. Hagberg, X. Jiang, E. Gabrielsson, M. Linder, T. Marinado, T. Brinck, A. Hagfeldt and L. Sun, "Symmetric and unsymmetric donor functionalization. comparing structural and spectral benefits of chromophores for dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem.*, Vol. 19, pp. 7232-7238, 2009.
  22. S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, G. Boschloo and A. Hagfeldt, "Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 132, pp. 16714-16724, 2010.
  23. Y. Bai, J. Zhang, D. Zhou, Y. Wang, M. Zhang and P. Wang, "Engineering Organic Sensitizers for Iodine-Free Dye-Sensitized Solar Cells: Red-Shifted Current Response Concomitant with Attenuated Charge Recombination", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 133, pp. 11442-11445, 2011.
  24. H. N. Tsao, C. Yi, T. Moehl, J.-H. Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel, "Cyclopentadithiophene Bridged Donor-Acceptor Dyes Achieve High Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells Based on the tris-Cobalt Bipyridine Redox Couple", *ChemSusChem*, Vol. 4, pp.591-594, 2011.
  25. A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin and M. Grätzel, "Porphyrin-Sensitized Solar Cells with Cobalt (II/III)-Based Redox Electrolyte Exceed 12 Percent Efficiency", *Science*, Vol. 334, pp. 629-634, 2011.
  26. Jun-Ho Yum, Etienne Baranoff, Florian Kessler, Thomas Moehl, Shahzada Ahmad, Takeru Bessho, Arianna Marchioro, Elham Ghadiri, Jacques-E. Moser, Chenyi Yi, Md. K. Nazeeruddin & M. Grätzel, "A cobalt complex redox shuttle for dye-sensitized solar cells with high open-circuit potentials", *Nature communications*, (DOI: 10.1038/ncomms1655).
  27. Muhammad K. Kashif, Jordan C. Axelson, Noel W. Duffy, Craig M. Forsyth, Christopher J. Chang, Jeffrey R. Long, Leone Spiccia, and Udo Bach, "A New Direction in Dye-Sensitized Solar Cells Redox Mediator Development: In Situ Fine-Tuning of the Cobalt(II)/(III)Redox Potential through Lewis Base Interactions", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 134, pp. 16646-16653, 2012.

28. Muhammad K. Kashif, Michael Nippe, Noel. W. Duffy, Craig M. Forsyth, Christopher J. Chang, Jeffrey R. Long, Leone Spiccia, and Udo Bach, "Stable Dye-Sensitized Solar Cell Electrolytes Based on Cobalt(II)/(III) Complexes of a Hexadentate Pyridyl Ligand", *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 52, pp. 5527-5531, 2013.
29. Aswani Yella, Chi-Lun Mai, Shaik M. Zakeeruddin, Shu-Nung Chang, Chi-Hung Hsieh, Chen-Yu Yeh,\* and Michael Grätzel, "Molecular Engineering of Push-Pull Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells: The Role of Benzene Spacers", *Angew. Chem.* 126, pp. 1-6, 2014 (DOI: 10.1002/ange.201309343).
30. Krivokapic, I.; Zerara, M.; Dakua, M. L.; Vargas, A.; Enachescu, C.; Ambrusc, C.; Tregenna-Piggott, P.; Amstutz, N.; Krausz, E.; Hauser, A. "Spin-crossover in cobalt(II) imine complexes", *Coord. Chem. Rev.* Vol. 251, pp. 364-378, 2007.
31. Goodwin, H. A. "Spin Crossover in Cobalt(II) Systems", *Top. Curr. Chem.*, 243, pp.23-49, 2004.
32. Marcus, R. A. "Electrostatic Free Energy and Other Properties of States Having Nonequilibrium Polarization", *J. Chem. Phys.* Vol. 24, pp. 966-978, 1956.
33. Sandra M. Feldt, Gang Wang, Gerrit Boschloo, and Anders Hagfeldt, "Effects of Driving Forces for Recombination and Regeneration on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells using Cobalt Polypyridine Redox Couples", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, pp. 21500-21507, 2011.
34. Yoshimura, A.; Uddin, Md. J.; Amasaki, N.; Ohno, T. "Low Quantum Yields of Electron-Transfer Reaction of Photoexcited Ru(bpydc)<sub>3</sub><sup>4+</sup> with Co(tpy)<sub>2</sub><sup>3+</sup> and Methyl Viologen<sup>2+</sup> (bpydc:2,2'-Bipyridine-4,4'-dicarboxylate and tpy:2,2':6',2''-Terpyridine)", *J. Phys. Chem. A*, Vol.105, pp.10846-10853, 2001.
35. Edoardo Mosconi, Jun-Ho Yum, Florian Kessler, Carlos J. Gómez García, Cristiano Zuccaccia, Antonio Cinti, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Grätzel, and Filippo De Angelis, "Cobalt Electrolyte/Dye Interactions in Dye-Sensitized Solar Cells: A Combined Computational and Experimental Study", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 134, pp. 19438-19453, 2012.
36. Haining Tian and Licheng Sun, "Iodine-free redox couples for dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, pp.10592-10601, 2011.