

## 양자점 감응 태양전지의 Cu<sub>2</sub>S 상대 전극 제작조건 최적화

정성목 · 하승범 · 서주원 · 김재엽<sup>†</sup>

단국대학교 화학공학과

## Optimization of Fabrication Conditions for Cu<sub>2</sub>S Counter Electrodes of Quantum Dot-Sensitized Solar Cells

SUNG-MOK JUNG, SEUNG-BEOM HA, JOO-WON SEO, JAE-YUP KIM<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-ro, Suji-gu, Yongin 16890, Korea

<sup>†</sup>Corresponding author :  
jykim@dankook.ac.kr

Received 25 November, 2021

Revised 8 December, 2021

Accepted 16 December, 2021

**Abstract >>** For the development of highly efficient quantum dot-sensitized solar cells (QDSCs), it is important to enhance the electrocatalytic activity of the counter electrodes (CEs). Herein, a fabrication process of Cu<sub>2</sub>S CEs are optimized for the development highly efficient QDSCs. The surface of brass film is treated with HCl solution to prepare the Cu<sub>2</sub>S CEs, and the concentration as well as the temperature of HCl solution are controlled. It is found that the uniformity for the thickness of prepared Cu<sub>2</sub>S CEs is enhanced when the diluted HCl solution is used, compared to the HCl solution of standard concentration. In addition, the electrocatalytic activity of the Cu<sub>2</sub>S CEs is also increased with the modified process, which is confirmed by impedance data and Tafel polarization curves. As a result, the photoconversion efficiency of QDSCs is improved from 4.49% up to 5.73%, when the concentration and temperature of the HCl treatment are efficiently optimized.

**Key words :** Counter electrodes(상대 전극), Quantum dot-sensitized solar cells (양자점 감응 태양전지), Cu<sub>2</sub>S(구리 황화물), Electrocatalytic activity(전기화학 촉매활성)

### 1. 서론

양자점(quantum dot)은 나노 (10<sup>-9</sup> m) 크기의 결정성 반도체 물질로, 양자구속 효과(quantum confinement effect)에 의해 물질의 고유한 특성인 전기적, 광학적 특성이 벌크 상태와는 차이점을 지닌다<sup>1,2)</sup>. 독

특한 광화학적 특성과 장점 때문에 양자점은 디스플레이, 태양전지 등 광학 관련 분야에서 다양하게 활용되고 있다<sup>3-5)</sup>. 양자점을 활용한 양자점 감응 태양전지(quantum dot-sensitized solar cells, QDSCs)는 양자점의 다중 엑시톤 생성(multiple-exciton generation), 용이한 밴드갭 제어 및 높은 흡광계수 등 장점으로

인해 차세대 태양전지로서 큰 주목을 받고 있다. 초기의 QDSC는 주로 CdS, CdSe, PbS 등의 양자점을 활용하여 개발되어 왔다<sup>6-8)</sup>. 하지만 이러한 물질들은 독성 중금속을 포함하고 있어 상용화에 어려움이 있다. 따라서 최근 연구에서는 친환경적이고 중금속이 없는(heavy-metal-free) Cu-In-Se (CISE), InP 등의 양자점이 주목받고 있다<sup>9-11)</sup>. QDSC의 구성요소로는 크게 전해질, 작동전극, 상대전극으로 이루어진다. QDSC에서 polysulfide ( $S^{2-}/S_x^{2-}$ ) 기반 수용액 전해질은 양자점에 대한 산화 및 부식이 적다는 장점으로 인해 일반적으로 사용되고 있다<sup>12,13)</sup>. 작동전극은 감광제인 양자점이 존재하는 전극이며 주로 전자 수송층으로 메조포러스 TiO<sub>2</sub>를 사용한다. 상대전극은 주로 금속 황화물인 Cu<sub>2</sub>S, CuS, CoS, CoS<sub>2</sub> 등을 사용한다<sup>14-17)</sup>. 가장 흔하게는 황동(brass) 필름 표면을 염산으로 처리하여 다공성의 Cu<sub>2</sub>S를 제조하여 활용한다. 그러나 아직까지 이러한 Cu<sub>2</sub>S 상대전극의 제작 방식 및 최적화에 관한 연구는 부족한 상황이다.

본 연구에서는 황동 필름의 산처리를 통한 Cu<sub>2</sub>S 상대 전극 생산 공정을 최적화하고 이에 따른 전기 화학 촉매 활성 및 양자점 감응 태양전지의 광전특성을 관찰하였다. 황동 필름을 표면 처리하는 염산 용액의 농도 및 온도를 조절하였으며, 일반적인 방식으로 제조된 Cu<sub>2</sub>S 상대 전극의 특성과 체계적으로 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1 작동전극 제작

작동전극의 기판으로 fluorine tin oxide (FTO) 기판 (2.2 mm thickness, 8 Ω/sq, Pilkington, Tokyo, Japan)을 사용하였다. 아세톤과 에탄올을 순차적으로 사용하여 초음파세척기(SD-B200H, MUJIGAE, Seoul, Korea)를 통해 FTO 기판의 표면을 세척한 후, 자외선/오존(UV/ozone cleaner, Yuil Ultra Violet System, YUILUV. Co., Ltd., Incheon, Korea) 처리를 15분 동안 가하여 잔여 유기물과 수분을 제거하였다. 세척된 FTO 기

판 위에 7.5 wt% Ti (IV) bis (ethylacetoacetato)-diisopropoxide (Aldrich, St louis, MI, USA)를 n-butanol (Deajung, Siheung, Korea)에 녹인 용액을 스핀 코팅한 뒤, 박스형 퍼니스에서 450°C, 10분 동안 열처리하였다. 이 위에 반투명 TiO<sub>2</sub> 페이스트(Ti-Nanoxide T/SP, SOLARONIX)와 산란층 TiO<sub>2</sub> 페이스트(Ti-Nanoxide R/SP, Solaronix S.A, Aubonne, Switzerland)를 doctor-blading 방법으로 순차적 코팅하고, 박스형 퍼니스에서 150°C로 10분, 250°C로 10분, 400°C로 10분, 마지막으로 500°C로 30분으로 온도를 높여가며 소결시켰다. TiO<sub>2</sub> 층이 있는 FTO 기판에 양자점을 흡착시키기 위해 CISE 양자점 용액에 하루동안 침지시키고, dichloromethane로 세척한 뒤 질소 가스를 이용해 건조했다. 이후, 0.05 M의 zinc nitrate (Aldrich) 에탄올 용액 및 0.05 M sodium sulfide (Aldrich) 메탄올/증류수 용액을 사용하여 연속 이온층 흡착법(successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR)에 의해 zinc sulfide (ZnS) 페시베이션 층을 형성시켰다.

### 2.2 상대 전극 제작

황동 필름(0.25 mm thickness, Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA)을 1.8×2.3 cm<sup>2</sup>의 크기로 재단하였다. 먼저 일반적인 방법인, 35 wt% 염산(HCl, Deajung, Siheung, Korea)을 70°C로 가열한 뒤 황동 필름을 집어 넣고 20분 동안 에칭하였다. 그후, 증류수로 충분히 세척하고 압축공기를 이용하여 건조시켰다. 본 연구에서 조절한 방법으로는 2배 희석시킨 17.5 wt% 염산 용액에 황동 필름을 20분 동안 에칭하였다. 이때 온도는 110-130°C로 변화시켰다. 에칭된 황동 필름을 2 M sodium sulfide, 2 M sulfur (Aldrich) 수용액에 침지하여 Cu<sub>2</sub>S를 형성시켰다<sup>18)</sup>.

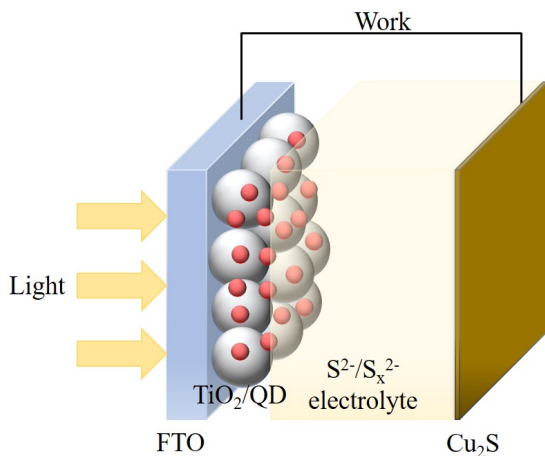
### 2.3 태양전지 소자 제작

본 연구에서 사용된 고체 전해질은 2 M sodium sulfide, 2 M sulfur, 6 wt% carboxymethyl cellulose sodium salt (CMC-Na, Deajung, Siheung, Korea)를

증류수에 녹여서 제조하였으며, 액체 전해질은 2 M sodium sulfide, 2 M sulfur, 0.2 M potassium chloride (Aldrich), 5 wt% polyvinylpyrrolidone (PVP, MW 8000, Alfa Aesar)을 증류수에 녹여 제조하였다<sup>19)</sup>. 앞서 제작한 작동전극, 상대 전극을 0.135 mm의 polyimide (PI) 양면 테이프(CORETECH, Hwaseong, Korea)를 이용해 부착했다. 작동전극에 뚫은 구멍으로 액체 전해질을 주입하고 PI 테이프를 이용하여 구멍을 밀봉하였다. 최종적으로 Fig. 1과 같은 구조를 가지는 QDSC를 제작했다.

## 2.4 분석

제작된 상대 전극의 임피던스 데이터, Tafel polarization curve 및 태양전지의 J-V curve는 일정전위기 (Potentiostat, M204, Autolab, Utrecht, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 태양전지에 조사되는 빛은 solar simulator (PEC-L01, PECCELL, Kawasaki, Japan)을 이용하였다. 제작된 상대전극의 표면은 주사 전자현미경(scanning electron microscope, SEM, S-4700, HITACHI, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였고, SEM에 부착된 에너지 분산형 X-선 분광분석기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS, Bruker AXS



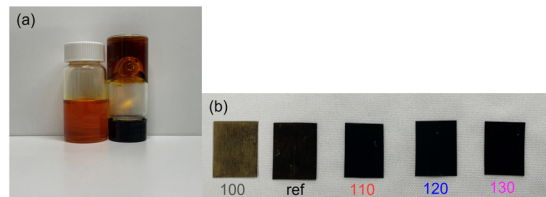
**Fig. 1.** Schematic device structure of quantum dot-sensitized solar cells

Quantax 4010, HITACHI)를 사용하여 원소 조성을 분석하였다.

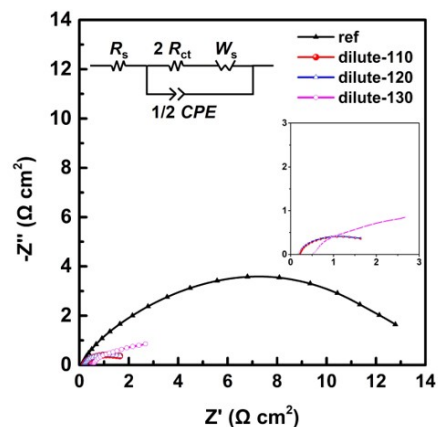
## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)에서 보듯이 본 연구에서는 누액 문제가 큰 액체 전해질 대신 장기 안정성에 있어 유리한 고체형 전해질을 활용하였다. 이러한 전해질 내 황화이온을 환원시키는 역할을 하는  $\text{Cu}_2\text{S}$  상대 전극을 표준 조건 및 변화된 조건으로 각각 제작하였다(Fig. 2[b]).

표준 조건으로는 황동 필름을  $70^\circ\text{C}$ 의 35 wt% 염산 용액 속에 20분 동안 넣어 처리하였다. 변화된 조건으로는 17.5 wt%로 희석된 염산 용액 속에 20분 동안 넣어 처리하였다. 이 때, 온도는  $100\text{--}130^\circ\text{C}$ 로 조절하였는데,  $100^\circ\text{C}$  조건의 경우 Fig. 2(b)에서 보



**Fig. 2.** Photographs of (a) liquid electrolyte and solid-state electrolyte, (b)  $\text{Cu}_2\text{S}$  CEs prepared with a standard HCl treatment at  $70^\circ\text{C}$  (ref) and with a modified HCl treatment at 100, 110, 120 and  $130^\circ\text{C}$



**Fig. 3.** Nyquist plots of symmetric dummy cells employing  $\text{Cu}_2\text{S}$  CEs according to the fabrication conditions

듯이 산처리도 매우 일부만 진행된 것이 육안으로도 확인되어 이후 분석 조건에서 제외하였다.

각 조건에 따른 상대 전극의 촉매 활성을 자세히 분석하기 위해 Fig. 3과 같이 임피던스 분석을 수행하였다. 동일조건인 상대전극 2개 사이에 PI 테이프를 붙이고 고체 전해질을 주입하여 더미 셀(dummy cell)을 제작하였다. Fig. 3에 표시된 등가회로를 기반으로 Zview 프로그램(ZView®, Southern Pines, NC, USA)을 통해 매개변수들을 얻었다. 이 중, R<sub>ct</sub>는 상대전극과 전해질 계면 사이의 전하 전달 저항을 나

타내며 이 값이 적을수록 전기화학 촉매 활성이 높다고 판단할 수 있다<sup>20)</sup>. 각 조건의 R<sub>ct</sub> 값은 ref 7.01 Ω·cm<sup>2</sup>, 110°C 1.24 Ω·cm<sup>2</sup>, 120°C 1.60 Ω·cm<sup>2</sup>, 130°C 3.18 Ω·cm<sup>2</sup>로 표준 조건(ref)보다 희석 조건에서 감소하고, 희석 조건에서는 온도가 올라갈수록 증가하는 것으로 분석되었다. 이는 희석 조건뿐만 아니라 용액의 온도가 상대전극 성능에 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있으며 110°C 조건에서 가장 촉매 활성이 좋을 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 4에서는 상대 전극의 제작 조건에 따라 Tafel polarization curves를 도시하였다. Fig. 4에서 보듯이 교환전류밀도(exchange current, J<sub>0</sub>)는 희석 120°C, 희석 130°C에서 비슷한 값을 가지고, ref 조건에서 가장 낮은 값, 희석 110°C 조건에서 가장 높은 값을 보인다. J<sub>0</sub> 값이 클수록 촉매 반응이 빠르게 이루어진다<sup>21)</sup>. 희석 110°C 조건에서 가장 빠른 촉매 반응을 보인다고 말할 수 있으며 이는 임피던스 분석 결과와 일치한다.

Fig. 5는 ref 조건과 희석 110°C 조건으로 제작한 상대 전극의 평면 및 단면 SEM 이미지, EDS 스펙트럼을 비교하였다. 평면 SEM 이미지에서는 ref 조건과 희석 110°C 조건에서 큰 차이는 보이지 않는다. 하지만 단면 SEM 이미지에서 생성된 Cu<sub>2</sub>S의 두께는

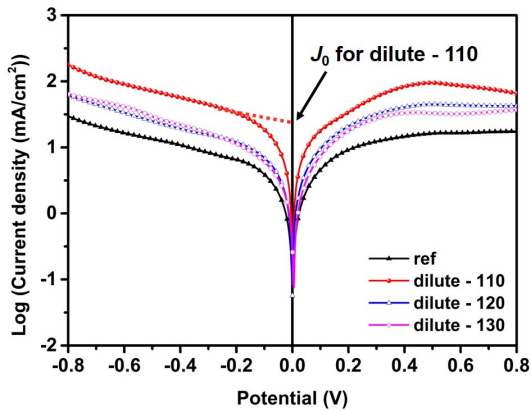


Fig. 4. Tafel polarization curves of symmetric dummy cells employing Cu<sub>2</sub>S CEs according to the fabrication conditions

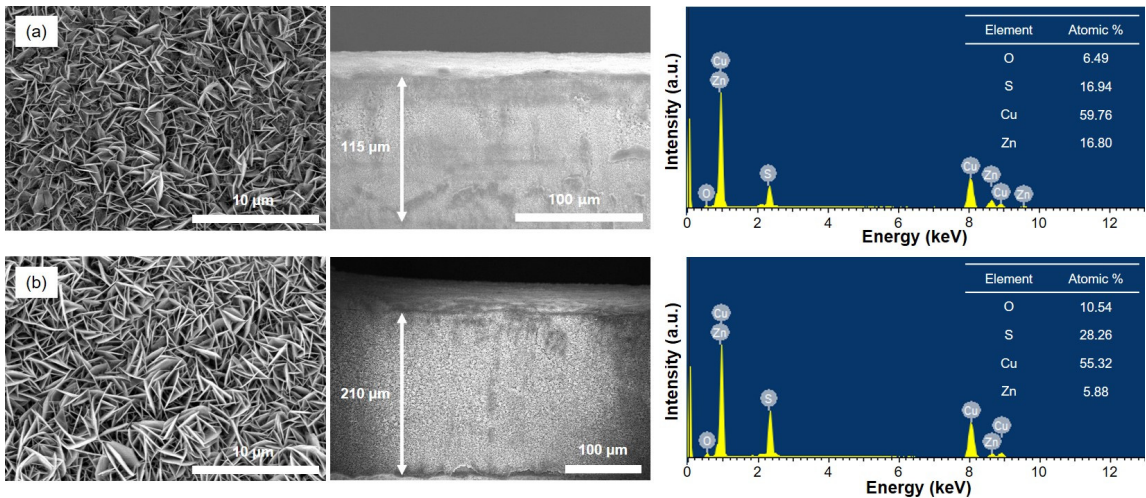


Fig. 5. SEM images and EDS spectra for Cu<sub>2</sub>S CEs according to the fabrication conditions. (a) Standard and (b) dilute-110 conditions



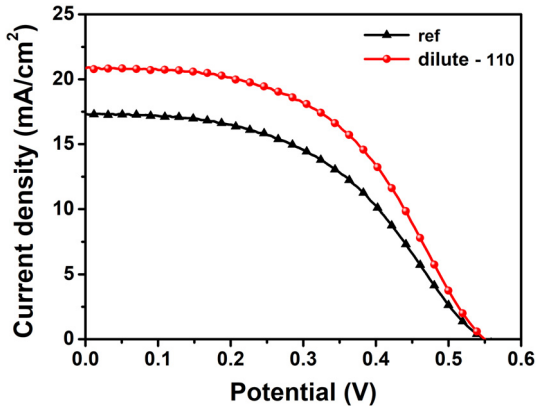


Fig. 6. J-V characteristics of the QDSC employing Cu<sub>2</sub>S CEs according to the fabrication conditions

Table 1. Summary of J-V characteristics of the QDSCs employing Cu<sub>2</sub>S CEs according to the fabrication conditions

Type	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	VOC (V)	FF	η (%)
Ref	17.33	0.55	0.47	4.48
Dilute-110	20.86	0.55	0.50	5.74

ref 조건에서 115 μm, 희석 110°C 조건에서 210 μm 로 희석 110°C 조건에서 생성된 Cu<sub>2</sub>S의 두께가 더 두꺼우며 균일한 것으로 관찰된다. Ref 조건은 희석 100°C 조건보다 높은 농도에서 황동을 에칭시켜 상대적으로 빠르게 Cu<sub>2</sub>S가 생성된 것으로, 불균일하게 필름이 생성되었다고 판단된다. EDS 분석 결과, 각 조건에서 모두 Cu와 S가 확인되었으며, 희석 110°C 조건에서 stoichiometry가 Cu<sub>2</sub>S의 경우에 더 가깝게 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 전기화학 촉매 활성이 가장 높다고 판단되는 희석 110°C 조건과 ref 조건의 상대 전극을 이용해 제작한 QDSC의 J-V 특성을 분석한 그래프이다. 이를 통해 얻은 QDSC의 성능을 Table 1에 정리하였다.

Table 1에서 보듯이 광전압(V<sub>oc</sub>)은 각 조건에서 모두 동일한 값을 보인다. ref 조건보다 희석 110°C 조건에서 광전류(J<sub>sc</sub>) 값과 fill factor가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 희석 110°C 조건에서의 전기화

학 촉매 활성이 더 높기 때문으로 판단된다<sup>22)</sup>. 그 결과, 광변환 효율은 ref 조건 대비 희석 110°C 조건에서 28% 이상 향상되었다. SEM, EDS 관찰에서 알 수 있듯이 희석 조건에서 더 두꺼운 촉매층이 더 균일하게 형성되었으며 stoichiometry도 Cu<sub>2</sub>S의 경우에 더 가깝게 형성되었다. 이러한 점들이 더 높은 촉매 활성으로 이어졌다고 판단되며, 이를 통해 최종적으로 QDSC의 성능을 크게 향상시켰음을 알 수 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 황동 필름 기반 Cu<sub>2</sub>S 상대 전극 제작 시 활용하는 염산의 농도와 온도를 제어하였으며, 이에 따라 형성되는 Cu<sub>2</sub>S 촉매의 물리화학적 특성을 관찰하고, QDSC에 적용하여 광전특성을 분석하였다. SEM 이미지와 EDS spectrum 분석 결과 ref 조건 대비 희석 110°C 조건에서 균일하게 황동 위에 Cu<sub>2</sub>S가 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 임피던스 분석과 Tafel polarization curve를 통해 희석 110°C 조건에서 ref 조건 대비 촉매 활성이 높음을 확인하였다. QDSC에 적용할 때, 광변환 효율은 ref 조건 4.49%에서 희석 110°C 조건 5.73%로 향상된 값을 기록하였다. 본 연구를 통하여 고효율의 QDSC 구현을 위한 상대 전극 촉매 제작 조건을 확립할 수 있었으며, 이는 QDSC의 상용화를 앞당길 것으로 기대된다.

## References

1. S. Rühle, M. Shalom, and A. Zaban, "Quantum-dot-sensitized solar cells", *ChemPhysChem*, Vol. 11, 2010, pp. 2290-2304, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.201000069>.
2. Y. Shirasaki, G. J. Supran, M. G. Bawendi, and V. Bulović, "Emergence of colloidal quantum-dot light-emitting technologies", *Nature photonics*, Vol. 7, 2013, pp. 13-23, doi: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.328>.
3. J. Du, R. Singh, I. Fedin, A. S. Fuhr, and V. I. Klimov, "Spectroscopic insights into high defect tolerance of Zn:CuInSe<sub>2</sub> quantum-dot-sensitized solar cells", *Nature Energy*, Vol. 5, 2020, pp. 409-417, doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0617-6>.
4. J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Wood, V. Bulović, and M. G. Bawendi, "Colloidal quantum-dot light-emitting diodes with

- metal-oxide charge transport layers”, *Nature Photonics*, Vol. 2, 2008, pp. 247-250, doi: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2008.34>.
5. W. K. Bae, J. Lim, D. Lee, M. Park, H. Lee, J. Kwak, K. Char, C. Lee, and S. Lee, “R/G/B/natural white light thin colloidal quantum dot-based light-emitting devices”, *Advanced materials*, Vol. 26, No. 37, 2014, pp. 6387-6393, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201400139>.
  6. D. R. Baker and P. V. Kamat, “Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, No. 5, 2009, pp. 805-811, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200801173>.
  7. Q. Shen, J. Kobayashi, L. J. Diguna, and T. Toyoda, “Effect of ZnS coating on the photovoltaic properties of CdSe quantum dot-sensitized solar cells”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, No. 8, 2008, pp. 084304, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2903059>.
  8. S. D. Sung, I. Lim, P. Kang, C. Lee, and W. I. Lee, “Design and development of highly efficient PbS quantum dot-sensitized solar cells working in an aqueous polysulfide electrolyte”, *Chemical Communications*, Vol. 54, 2013, pp. 6054-6056, doi: <https://doi.org/10.1039/C3CC40754C>.
  9. Z. Pan, I. Mora-Seró, Q. Shen, H. Zhang, Y. Li, K. Zhao, J. Wang, X. Zhong, and J. Bisquert, “High-efficiency “green” quantum dot solar cells”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, No. 25, 2014, pp. 9203-9210, doi: <https://doi.org/10.1021/ja504310w>.
  10. J. Du, Z. Du, J. S. Hu, Z. Pan, Q. Shen, J. Sun, D. Long, H. Dong, L. Sun, X. Zhong, and L. J. Wan, “Zn-Cu-In-Se quantum dot solar cells with a certified power conversion efficiency of 11.6%”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 138, No. 12, 2016, pp. 4201-4209, doi: <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00615>.
  11. R. Oshima, A. Takata, and Y. Okada, “Strain-compensated InAs/GaNAs quantum dots for use in high-efficiency solar cells”, *Applied Physics Letters*, Vol. 93, 2008, pp. 083111, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2973398>.
  12. M. Zhou, G. Shen, Z. Pan, and X. Zhong, “Selenium cooperated polysulfide electrolyte for efficiency enhancement of quantum dot-sensitized solar cells”, *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 38, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.12.010>.
  13. N. Buatong, I. M. Tang, and W. Pon-On, “The study of metal sulfide as efficient counter electrodes on the performances of CdS/CdSe/ZnS-co-sensitized hierarchical TiO<sub>2</sub> sphere quantum dot solar cells”, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 12, No. 1, 2017, pp. 170, doi: <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1926-y>.
  14. L. Hwang and K. Yong, “Counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells”, *Journal of ChemElectroChem*, Vol. 2, No. 5, 2015, pp. 634-653, doi: <https://doi.org/10.1002/celec.201402405>.
  15. N. Balis, V. Dracopoulos, K. Bourikas, and P. Lianos, “Quantum dot sensitized solar cells based on an optimized combination of ZnS, CdS and CdSe with CoS and CuS counter electrodes”, *Electrochimica Acta*, Vol. 91, pp. 246-252, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.004>.
  16. C. W. Kung, H. W. Chen, C. Y. Lin, K. C. Huang, R. Vittal, and K. C. Ho, “CoS acicular nanorod arrays for the counter electrode of an efficient dye-sensitized solar cell”, *ACS Nano*, Vol. 6, No. 8, pp. 7016-7025, doi: <https://doi.org/10.1021/nm302063s>.
  17. M. S. Faber, K. Park, M. Caan-Acevedo, P. K. Santra, and S. Jin, “Earth-abundant cobalt pyrite (CoS<sub>2</sub>) thin film on glass as a robust, high-performance counter electrode for quantum dot-sensitized solar cells”, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 4, No. 11, 2013, pp. 1843-1849, doi: <https://doi.org/10.1021/jz400642e>.
  18. H. Zhang, C. Wang, W. Peng, C. Yang, and X. Zhong, “Quantum dot sensitized solar cells with efficiency up to 8.7% based on heavily copper-deficient copper selenide counter electrode”, *Nano Energy*, Vol. 23, 2016, pp. 60-69, doi: <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2016.03.009>.
  19. J. Yu, W. Wang, Z. Pan, J. Du, Z. Ren, W. Xue, and X. Zhong, “Quantum dot sensitized solar cells with efficiency over 12% based on tetraethyl orthosilicate additive in polysulfide electrolyte”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 27, 2017, pp. 14124-14133, doi: <https://doi.org/10.1039/C7TA04344A>.
  20. P. N. Kumar, A. Kolay, S. K. Kumar, P. Patra, A. Aphale, A. K. Srivastava, and M. Deepa, “Counter electrode impact on quantum dot solar cell efficiencies”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, No. 41, 2016, pp. 27688-27700, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08921>.
  21. S. Das, P. Sudhagar, V. Verma, D. Song, E. Ito, S. Y. Lee, Y. S. Kang, and W. Choi, “Amplifying charge-transfer characteristics of graphene for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 21, No. 19, 2011, pp. 3729-3736, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201101191>.
  22. Y. Cao, Y. Xiao, J. Y. Jung, H. D. Um, S. W. Jee, H. M. Choi, H. Bang, and J. H. Lee, “Highly electrocatalytic Cu<sub>2</sub>ZnSn (S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5, No. 3, 2013, pp. 479-484, doi: <https://doi.org/10.1021/am302522c>.