

전기 도금 공정을 활용한 양자점 감응 태양전지 CuS 상대 전극 제작

하승범 · 최인희 · 김재엽[†]

단국대학교 화학공학과

Preparation of CuS Counter Electrodes Using Electroplating for Quantum Dot-sensitized Solar Cells

SEUNG BEOM HA, IN-HEE CHOI, JAE-YUP KIM[†]

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

[†]Corresponding author :
jykim@dankook.ac.kr

Received 12 December, 2023

Revised 12 December, 2023

Accepted 18 December, 2023

Abstract >> Copper sulfide (Cu_xS) has been extensively utilized as a counter electrode (CE) material for quantum dot solar cells (QDSCs) due to its exceptional catalytic activity for polysulfide electrolytes. The typical fabrication method of Cu_2S CEs based on brass substrate is dangerous, involving the use of a highly concentrated hydrochloric acid solution in a relatively high temperature. In contrast, electroplating presents a safer alternative by employing a less acidic solution at a room temperature. In addition, the electroplating method increases the probability of obtaining CEs of consistent quality compared to the brass method. In this study, the optimized electroplating cycle for CuS CEs in QDSCs has been studied for the highly efficient photovoltaic performances. The QDSCs, featuring electroplated CuS CEs, achieved an impressive efficiency of 7.18%, surpassing the conventional method employing brass CEs, which yielded an efficiency of 6.62%.

Key words : Quantum dot(양자점), Quantum dot solar cell(양자점 태양전지), Copper sulfide(황화구리), Counter electrode(상대 전극), Electroplating(전기 도금)

1. 서 론

최근 무분별한 화석연료로 인한 환경오염으로 인해 발생한 환경 문제를 해결하기 위해 태양광, 풍력, 조력, 파력, 수소에너지와 같은 재생 가능 에너지의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 태양광을 활용한 태양전지의 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 차세대 태양전지 중 양자점(quantum dot)을 활용한

태양전지인 양자점 태양전지(quantum dot solar cell, QDSC)의 연구가 가장 많이 이루어지고 있다.

양자점은 0차원으로 분류되는 수 나노미터(10^{-9} m) 크기의 반도체 입자이다. 양자점은 작은 크기로 인해 양자 구속 효과(quantum confinement effect)에 영향을 받아 밴드갭 제어가 용이하며^{1,2)}, 다중 엑시톤 생성(multiple exciton generation) 효과로 인해 양자점을 감응제로 사용했을 때 성능이 향상된다³⁾. 그리고

높은 흡광계수를 갖기 때문에 다른 감응제에 비해 더 넓은 흡광 범위를 가진다⁴⁾. 이러한 특징으로 인해 현재 양자점은 LED^{5,6)}, 디스플레이^{7,8)}, 수소 생산^{9,10)}, 태양전지¹¹⁻¹⁷⁾ 등 광학 관련 분야에서 다양하게 활용되고 있다. 하지만 QDSC는 CdS¹¹⁾, CdSe^{12,13)}, PbS¹⁴⁾ 등의 중금속을 포함한 양자점을 태양전지에 적용하여 환경과 인체에 문제가 되었다. 따라서 최근 연구에서는 Cu-In-Se (CISE)^{15,16)}, InP¹⁷⁾ 등 무독성 양자점을 합성하여 태양전지의 광 감응제로 사용하고 있다.

초기의 QDSC는 요오드 기반 전해질과 Pt 상대 전극을 사용하였지만 양자점에 대한 산화 및 부식으로 인해 현재는 다황화물(S^{2-/S_n²⁻) 기반 전해질을 사용하고, 다황화물 전해질을 사용했을 때 가장 우수한 성능으로 알려져 있는 Cu₂S 상대 전극을 주로 사용하고 있다¹⁸⁾. 하지만 Cu₂S를 제작하는 공정 중 황동(brass)의 표면을 산화시키기 위해 높은 온도의 염산(HCl) 용액을 사용해야 하는 위험성이 있다¹⁹⁾.}

본 연구에서는 전기 도금 공정을 통해 CuS를 전도성 기판에 코팅하여 실온에서 CuS 상대 전극을 제작하였으며, 전기 도금 공정 시간을 조절하여 CuS 층의 두께를 조절하였다. 그리고 이를 기존 방법대로 황동을 산처리하여 제작한 Cu₂S 상대 전극과 비교하였다.

2. 실험

2.1 작동 전극 제작

작동 전극의 기판으로 fluorine tin oxide (FTO) 전도성 기판(2.2 mm, 8 Ω/sq; Pilkington, Tokyo, Japan)을 사용하였다. 아세톤과 에탄올을 순차적으로 사용하여 초음파 세척기(SD-B200H; MUJIGAE, Seoul, Korea)를 통해 FTO 기판을 세척한 후, 자외선/오존 세척 장비(Yuil Ultra Violet System; YUILUV. Co., Ltd., Incheon, Korea)로 15분 동안 자외선/오존을 조사하여 잔여 유기물과 수분을 제거하였다. 세척을 마친 FTO 기판 위에 7.5 wt% Ti (IV) bis (ethylacetoacetato) diisopropoxide (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)

를 n-butanol (Daejung Chemicals & Metals, Siheung, Korea)에 녹인 용액을 스핀 코터로 코팅한 뒤, 퍼니스에서 10분 동안 450°C로 열처리하였다. 이후 그 위에 상용 TiO₂ 페이스트(Ti-Nanoxide T/SP; Solaronix S.A., Aubonne, Switzerland)를 doctor blading 방법으로 코팅한 후, 퍼니스에서 150°C에서 10분, 250°C에서 10분, 400°C에서 10분, 마지막으로 500°C에서 30분으로 온도를 높여가며 소결시켜 TiO₂ 전자 수송층 전극 제작을 완료하였다. TiO₂ 전자 수송층 전극에 CISE 양자점을 흡착하기 위해 CISE 양자점을 분산한 dichloromethane (Sigma-Aldrich) 용액에 하루 동안 침지하여 TiO₂ 전자 수송층에 CISE 양자점을 흡착하였다. 이후 완성된 CISE 양자점 전극에 zinc sulfide (ZnS) passivation layer를 형성시키기 위해 연속 이온층 흡착법(successive ionic layer adsorption and reaction, SILAR) 공정을 사용하였다. SILAR 공정은 양자점 광전극을 dichloromethane 용액으로 세척한 후, 0.05 M의 zinc nitrate (Sigma-Aldrich) 에탄올 용액에 50초간 침지하고, 0.05 M sodium sulfide 에탄올 용액에 50초간 침지하는 과정을 3회 반복하여 양자점 광전극에 ZnS passivation layer를 형성시켰다.

2.2 상대 전극 제작

첫 번째로 황동을 이용한 Cu₂S 상대 전극 제작 공정은 황동 필름(0.25 mm; Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA)을 1.8×2.3 cm²의 크기로 잘라 염산(35%; Daejung Chemicals & Metals)에 70°C로 20분간 침지하여 구리를 제외한 모든 금속을 산화시켰다. 이후 제작된 구리판을 증류수로 세척하고 2 M sodium sulfide, 2 M sulfur (Sigma-Aldrich) 수용액에 10분간 침지하여 Cu₂S 상대 전극을 제작하였다.

두 번째는 전기 도금을 이용한 CuS 상대 전극 제작 공정으로, FTO 기판 위에 CuS를 형성하여 상대 전극을 제작하였다. Cu 전기 도금 공정은 삼전극 체계로 진행하였으며, 작동 전극에는 초음파 세척기에 아세톤과 에탄올을 순차적으로 사용하여 세척한 FTO 기판을 사용하고, 상대 전극은 Pt 전극, 기준 전극은

Ag/AgCl 기준 전극을 사용하였다. 전해질은 0.009 M CuSO₄ (Daejung Chemicals & Metals) 수용액을 사용하였으며, 전해질의 pH는 황산을 이용하여 2로 유지하였다. Cu 전기 도금은 0.2초간 -2 V (vs. reversible hydrogen electrode [RHE])를 가한 후 0.4초간 0 V (vs. RHE)를 가하는 과정을 반복하는 다중 전위 단계 공정으로 전기 도금을 진행하였다. 그리고 해당 공정을 1,000회, 3,000회, 5,000회 반복하여 Cu layer 두께를 조절하였다. 이후, Cu 전극을 2 M sodium sulfide, 2 M sulfur로 제작한 다황화물 전해질에 1분간 침지하여 CuS 상대 전극을 제작하였다.

2.3 태양전지 소자 제작

본 연구에서 사용된 전해질은 2 M sodium sulfide, 2 M sulfur, 0.2 M potassium chloride (Sigma-Aldrich) 를 증류수에 녹여 제조하였다. 앞서 제작한 작동 전극과 상대 전극은 0.135 mm의 polyimide (PI) 양면테이프(CORETECH, Anyang, Korea)를 이용해 결합하였고, 전해질을 주입하여 최종적으로 Fig. 1과 같은 샌드위치 구조의 QDSC를 제작했다.

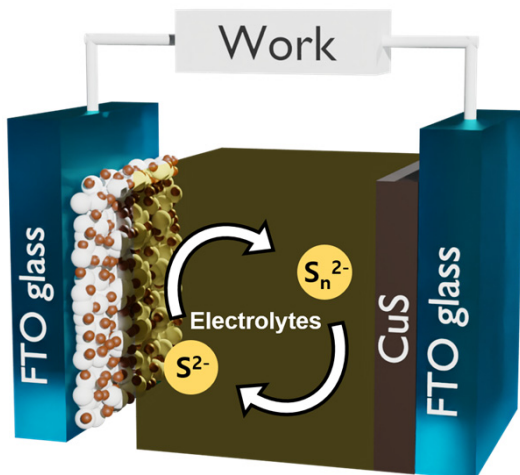


Fig. 1. Schematic device structure of quantum dot solar cells

2.4 분석

제작된 상대 전극의 임피던스, Tafel plot 및 QDSC 의 J-V curve는 일정전위기(potentiostat, M204; Autolab, Utrecht, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 태양 전지에 조사되는 빛은 150 W Xe 램프와 AM 1.5G 필터가 장착된 solar simulator (PEC-L01; Pecell, Kawasaki, Japan)을 이용하였다. 제작된 상대 전극의 단면 구조 분석을 위하여 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy [SEM], S-4700; HITACHI, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였고, SEM에 부착된 에너지 분산형 X-선 분광 분석기(energy-dispersive X-ray spectroscopy [EDX], Bruker AXS Quantax 4010; HITACHI)를 사용하여 원소 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 전기 도금을 이용하여 제작한 CuS 상대 전극의 사진이며, 다중 전위 단계 공정을 각각 1,000회, 3,000회, 5,000회를 반복한 후 다황화물 전해질에 1분간 침지하여 제작하였다.

전기 도금으로 제작한 전극의 CuS 표면을 분석하기 위하여 SEM 이미지, EDX 스펙트럼을 분석하였고, Fig. 3에 나타내었다. 전기 도금을 1,000회 반복한 Cu layer의 두께는 약 575 nm를 형성하였으며, 다황화물 전해질에 침지한 이후 CuS 표면은 작은 알갱이 형태가 형성되었음을 확인할 수 있다. 그리고 전기 도금을 3,000회 반복한 Cu layer는 약 611 nm로

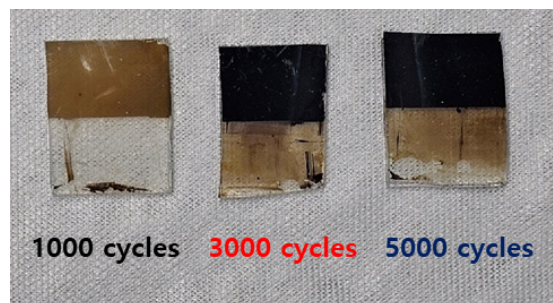


Fig. 2. Photograph of CuS CEs prepared with a electroplating cycles at 1,000, 3,000 and 5,000

3개의 전극 중 가장 두꺼운 것을 확인할 수 있었으며, 가장 깔끔한 단면을 나타내었다. 이후 다황화물 전해질에 침지한 상대 전극의 CuS 표면은 균일한 간격의 꽃잎 모양의 형태를 나타내었으며, 이러한 형태는 접촉 표면적과 다공성이 증가한다²⁰⁾. 마지막으로 전기 도금을 5,000회 반복한 전극의 Cu layer는 560 nm로 3,000회 반복한 전극보다 두께가 얇아졌으며, 표면이 더욱 거칠어진 것을 확인하였다. 다황화물 전해질에 침지하여 CuS 표면을 확인한 결과 두꺼운 막대 형태로 CuS가 형성된 것을 확인하였다. 최종적으로 CuS의 layer이 가장 두껍고, 표면적이 가장 넓게 형성된 전기 도금을 3,000회 반복한 CuS 상대 전극이 가장 높은 촉매 활성을 나타낼 것으로 예상할 수 있다.

전기 도금을 1,000회, 3,000회, 5,000회 반복한 CuS 상대 전극의 EDX 분석 결과 Cu와 S의 비율이 각각 1.38:1, 1.22:1, 1.28:1을 기록하였으며, 대체적

으로 CuS에 가까운 비율로 형성되었다. 전기 도금으로 상대 전극을 제작했을 때 Cu와 S의 비율이 같을수록 더욱 좋은 성능을 나타내며, 두 원소의 비율이 비슷한 값을 나타낸 전기 도금을 3,000회 반복하여 제작한 CuS 상대 전극이 가장 높은 성능을 나타낼 것으로 예상할 수 있다²¹⁾.

전기 도금으로 제작한 CuS 상대 전극의 전기화학적 특성 분석하기 위해 더미 셀(dummy cell)을 제작하여 임피던스와 Tafel plot 분석을 진행하였다. 더미 셀은 CuS 상대 전극 두 개를 PI 양면테이프를 이용하여 결합한 후 전해질을 주입하여 분석에 사용하였다. 먼저 더미 셀의 임피던스 분석을 통해 상대 전극과 전해질 계면의 저항을 나타내는 전하 이동 저항(charge transfer resistance, R_{ct})값을 나타내었다(Fig. 4). 분석 결과 전기 도금을 3,000회 진행한 상대 전극의 R_{ct} 값이 가장 낮은 값을 나타내었다. 이를 통해 전기 도금을 3,000회 반복한 CuS 상대 전극을 사용

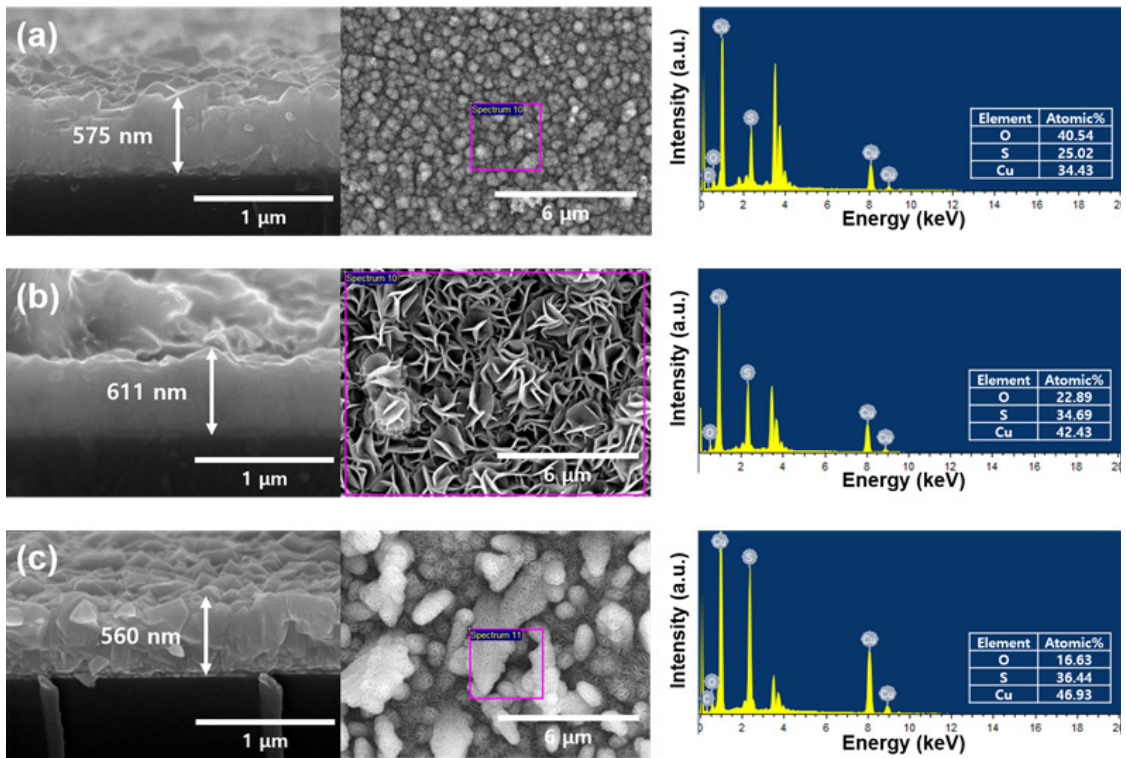


Fig. 3. SEM images (cross, FTO/Cu; plane, FTO/CuS) and EDX spectra for CuS CEs according to electroplating cycles. (a) 1,000 cycles, (b) 3,000 cycles, (c) 5,000 cycles

했을 때 전자가 전해질의 산화환원 쌍과 결합하는 촉매 활성이 더욱 개선되었음을 확인할 수 있다²²⁾.

상대 전극과 전해질에서의 전자 이동을 분석하기 위해 Tafel plot을 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 분석 결과에 따르면 전기 도금을 3,000회 진행한 더미 셀의 교환 전류 밀도(exchange current, J_0)가 1.49 mA/cm^2 를 기록하였다. J_0 값이 클수록 촉매 반응이 빠르게 발생하며 전기화학적 성능이 증가하였다²³⁾. 결론적으로 전기 도금을 3,000회 반복하여 CuS를 형성하였을 때 상대 전극의 촉매 활성 및 전기화학적 성능 증가를 더미 셀을 활용한 분석을 통해 확인하였다.

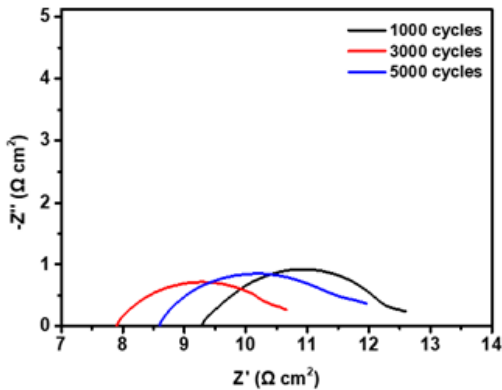


Fig. 4. EIS analysis of symmetric dummy cells using CuS CEs according to electroplating cycles

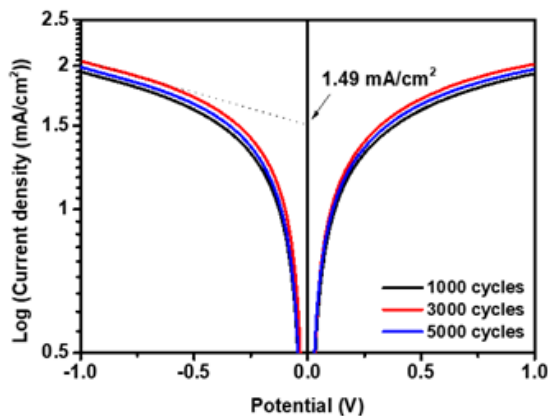


Fig. 5. Tafel plot of symmetric dummy cells using CuS CEs according to electroplating cycles

Fig. 6은 QDSC에 황동으로 제작한 상대 전극 및 전기 도금으로 제작한 상대 전극을 각각 적용하여 J-V curve를 분석하여 나타내었다. 그리고 J-V curve로 얻은 QDSC의 광전기화학적 특성은 Table 1에 정리하여 분석하였다. J-V curve에 따르면 4개의 조건 모두 비슷한 V_{oc} 를 나타내었다. 하지만 전기 도금으로 제작한 상대 전극을 적용한 QDSC가 황동으로 제작한 상대 전극에 비해 J_{sc} 가 개선되었음을 확인할 수 있다. Table 1에 따르면, 전기 도금을 3,000회 반복한 상대 전극을 적용했을 때 최대 21.62 mA/cm^2 의 J_{sc} 를 기록하였으며, 최대 7.18%의 광변환 효율을 기록하였다. 이는 황동으로 제작한 Cu_2S 상대 전극을 적용한 QDSC에 비해 약 8.46% 증가하였다. 결론적으로 더미 셀을 이용하여 진행한 임피던스 및 Tafel

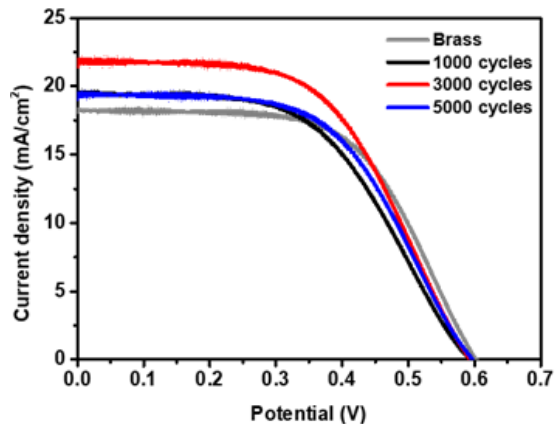


Fig. 6. J-V curves of QDSCs using CuS CEs according to electroplating cycles

Table 1. Summary of J-V characteristics of QDSCs using CuS CEs according to electroplating cycles

Sample	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	Fill factor	Efficiency (%)
Brass	18.19	602	0.60	6.62
1,000 cycles	19.24	594	0.54	6.20
3,000 cycles	21.62	594	0.56	7.18
5,000 cycles	19.23	597	0.55	6.51

plot 분석과 같은 경향성을 나타내었으며, 황동으로 제작한 상대 전극에 비해 전기 도금으로 상대 전극을 제작했을 때 더욱 개선된 광전기화학적 특성을 나타내었다.

Fig. 7에서는 상대 전극의 제작 조건에 따라 입사되는 광자 대비 전자 생성 효율을 분석하기 위해 광전 변환 효율(incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE) 분석을 진행하였다. 분석은 가시광선부터 근적외선 영역에 해당하는 파장의 빛을 태양 전지에 조사하여 분석을 진행하였다. IPCE 분석에 따르면 IPCE 그래프의 면적은 J_{SC} 와 비례하며, J-V curve와 마찬가지로 전기 도금을 3,000회 반복한 상대 전극을 적용한 QDSC의 그래프 면적이 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 추가적으로 4개의 그래프 모두 개형과 흡광 범위가 일치하였으며, 이는 상대 전극의 변화가 작동 전극의 CISE 양자점에 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 FTO 기판에 전기 도금으로 형성한 CuS layer의 두께를 조절하여 CuS 촉매의 물리화학적 특성을 관찰하고, QDSC에 적용하여 광전기화학적 특성을 분석하였다. SEM 이미지와 EDX 스펙트럼 분석을 통해 분석한 결과 전기 도금 공정을 진행할수록 FTO 위에 CuS layer의 두께가 증가하는 것을

확인할 수 있었으며, 임피던스 및 Tafel plot을 통해 전기 도금 공정을 3,000회 반복했을 때 CuS의 촉매 활성이 가장 높은 것을 확인하였다. QDSC에 적용할 때, 최대 7.18%의 광변환 효율을 기록하였으며, 황동으로 제작한 Cu_2S 상대 전극에 비해 약 8.46% 향상된 값을 기록하였다. 본 연구를 통하여 고효율의 QDSC 제작을 위해 상대 전극으로 전기 도금을 제작하는 공정을 확립하였으며, 이는 QDSC의 상용화를 앞당길 것으로 기대할 수 있다.

References

1. P. Roussignol, D. Ricard, C. Flytzanis, and N. Neuroth, "Phonon broadening and spectral hole burning in very small semiconductor particles", *Physical Review Letters*, Vol. 62, No. 3, 1989, pp. 312, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.312>.
2. M. Beaudoin, M. Meunier, and C. J. Arsenault, "Blueshift of the optical band gap: implications for the quantum confinement effect in a-Si:H/ α -SiN_x: H multilayers", *Physical Review B*, Vol. 47, No. 4, 1993, pp. 2197, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.2197>.
3. J. Tian and G. Cao, "Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells", *Nano Reviews*, Vol. 4, No. 1, 2013, pp. 22578, doi: <https://doi.org/10.3402/nano.v4i0.22578>.
4. P. V. Kamat, "Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 48, 2008, pp. 18737-18753, doi: <https://doi.org/10.1021/jp806791s>.
5. 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>.
6. B. S. Mashford, M. Stevenson, Z. Popovic, C. Hamilton, Z. Zhou, C. Breen, J. Steckel, V. Bulovic, M. Bawendi, S. Coe-Sullivan, and P. T. Kazlas, "High-efficiency quantum-dot light-emitting devices with enhanced charge injection", *Nature Photonics*, Vol. 7, 2013, pp. 407-412, doi: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.70>.
7. K. H. Lee, C. Y. Han, H. D. Kang, H. Ko, C. Lee, J. Lee, N. S. Myoung, S. Y. Yim, and H. Yang, "Highly efficient, color-reproducible full-color electroluminescent devices based on red/green/blue quantum dot-mixed multilayer", *ACS Nano*, Vol. 9, No. 11, 2015, pp. 10941-10949, doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05513>.
8. G. J. Supran, Y. Shirasaki, K. W. Song, J. M. Caruge, P. T.

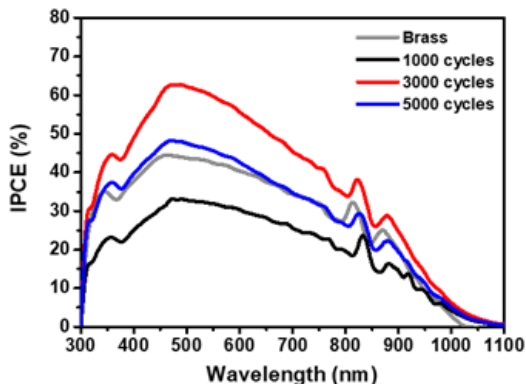


Fig. 7. IPCE plot of QDSCs using CuS CEs according to electroplating cycles

- Kazlas, S. Coe-Sullivan, T. L. Andrew, M. G. Bawendi, and V. Bulović, "QLEDs for displays and solid-state lighting", *MRS Bulletin*, Vol. 38, 2013, pp. 703-711, doi: <https://doi.org/10.1557/mrs.2013.181>.
9. Z. Liu, Y. Wang, B. Wang, Y. Li, Z. Liu, J. Han, K. Guo, Y. Li, T. Cui, L. Han, C. Liu, and G. Li, "PEC electrode of ZnO nanorods sensitized by CdS with different size and its photoelectric properties", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 25, 2013, pp. 10226-10234, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.028>.
 10. Y. Chen, X. Feng, M. Liu, J. Su, and S. Shen, "Towards efficient solar-to-hydrogen conversion: fundamentals and recent progress in copper-based chalcogenide photocathodes", *Nanophotonics*, Vol. 5, No. 4, 2016, pp. 524-547, doi: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0027>.
 11. P. Huang, S. Xu, M. Zhang, W. Zhong, Z. Xiao, and Y. Luo, "Carbon quantum dots improving photovoltaic performance of CdS quantum dot-sensitized solar cells", *Optical Materials*, Vol. 110, 2020, pp. 110535, doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110535>.
 12. A. Rasad, "Enhancement performance of CdSe quantum dot based solar cells influence of graphene nanoparticles", *American Journal of Physics and Applications*, Vol. 10, No. 3, 2022, pp. 51-56, doi: <https://doi.org/10.11648/j.ajpa.20221003.11>.
 13. J. H. Bang and P. V. Kamat, "Quantum dot sensitized solar cells. A tale of two semiconductor nanocrystals: CdSe and CdTe", *ACS Nano*, Vol. 3, No. 6, 2009, pp. 1467-1476, doi: <https://doi.org/10.1021/nn900324q>.
 14. M. Xing, Y. Wei, R. Wang, and Z. Zhang, "Study on the performance of ZMO/PbS quantum dot heterojunction solar cells", *Solar Energy*, Vol. 213, 2021, pp. 53-58, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.023>.
 15. J. Y. Kim, J. Yang, J. H. Yu, W. Baek, C. H. Lee, H. J. Son, T. Hyeon, and M. J. Ko, "Highly efficient copper-indium-selenide quantum dot solar cells: suppression of carrier recombination by controlled ZnS overlayers", *ACS Nano*, Vol. 9, No. 11, 2015, pp. 11286-11295, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04917>.
 16. W. Li, Z. Pana, and X. Zhong, "CuInSe₂ and CuInSe₂-ZnS based high efficiency "green" quantum dot sensitized solar cells", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, 2015, pp. 1649-1655, doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA05134C>.
 17. A. Zaban, O. I. Mičić, B. A. Gregg, and A. J. Nozik, "Photosensitization of nanoporous TiO₂ electrodes with InP quantum dots", *Langmuir*, Vol. 14, No. 12, 1998, pp. 3153-3156, doi: <https://doi.org/10.1021/la9713863>.
 18. Y. L. Lee and C. H. Chang, "Efficient polysulfide electrolyte for CdS quantum dot-sensitized solar cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 185, No. 1, 2008, pp. 584-588, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.014>.
 19. K. Meng, P. K. Surolia, O. Byrne, K. R. Thampi, "Efficient CdS quantum dot sensitized solar cells made using novel Cu₂S counter electrode", *Journal of Power Sources*, Vol. 248, 2014, pp. 218-223, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.004>.
 20. B. V. Thang, H. T. Tung, D. H. Phuc, T. P. Nguyen, T. V. Man, and L. Q. Vinh, "High-efficiency quantum dot sensitized solar cells based on flexible rGO-Cu₂S electrodes compared with PbS, CuS, Cu₂S CEs", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 250, 2023, pp. 112042, doi: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112042>.
 21. F. Wang, H. Dong, J. Pan, J. Li, Q. Li, and D. Xu, "One-step electrochemical deposition of hierarchical CuS nanostructures on conductive substrates as robust, high-performance counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 34, 2014, pp. 19589-19598, doi: <https://doi.org/10.1021/jp505737u>.
 22. 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>.
 23. S. Das, P. Sudhagar, V. Verma, D. Song, E. Ito, S. Y. Lee, Y. S. Kang, and W. B. 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>.