文章编号:1008-1542(2018)01-0065-08　　doi:10.7535/hbkd.2018yx01009

水热法制备 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构及其光电性能研究

孙　宝[1],张　赛[2],杜静文[1],郝彦忠[1,2],裴　娟[1],李英品[1]

(1.河北科技大学理学院,河北石家庄　050018;2.河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄　050018)

摘　要:为了增加光电极光生电子传输通道并提高其光敏剂的负载能力,采用两步水热法制备了一种新颖的 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构。采用水热法在 FTO 导电玻璃基底上生长 TiO_2 纳米棒有序阵列膜,通过浸泡提拉在 TiO_2 纳米棒上包覆一层 ZnO 溶胶,经烧结形成 ZnO 种子层;再次采用水热法于 TiO_2 纳米棒上生长 ZnO 纳米棒,形成 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构,通过旋涂辅助连续离子反应分别在 TiO_2 纳米棒阵列和 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构中沉积光敏剂 CdS 纳米晶,形成 CdS/TiO_2 纳米棒复合膜和 CdS/TiO_2-ZnO 纳米分级结构复合膜。利用 SEM,TEM,XRD、紫外-可见吸收光谱、瞬态光电流图谱等表征和测试手段,对样品的形貌、结构、光吸收和光电性能进行了表征和测试。结果表明,与单纯的 TiO_2 纳米棒阵列相比,TiO_2-ZnO 分级结构可以沉积更多的 CdS 光敏剂,CdS/TiO_2-ZnO 纳米分级结构复合膜的光吸收性能和瞬态光电流均明显优于 CdS/TiO_2 纳米复合薄膜。凭借优异的光电性能,TiO_2-ZnO 分级结构在太阳电池光阳极材料中具有很好的应用前景。

关键词:电化学;水热法;TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构;CdS 纳米晶;光电性能

中图分类号:O646　　**文献标志码**:A

Photoelectrochemical properties of the TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure prepared by hydrothermal process

SUN Bao[1], ZHANG Sai[2], DU Jingwen[1], HAO Yanzhong[1,2], PEI Juan[1], LI Yingpin[1]

(1. School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China; 2. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: In order to increase the transport channels of the photogenerated electrons and enhance the photosensitizer loading ability of the electrode, a new TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure is prepared through two-step hydrothermal process.

收稿日期:2017-11-28;修回日期:2017-12-22;责任编辑:张士莹

基金项目:国家自然科学基金(21173065,21603053);河北省自然科学基金(B2014208062,B2014208066);河北省科技计划项目(13214413);河北科技大学博士科研基金(000691,010087)

第一作者简介:孙　宝(1975—),女,河北深泽人,副教授,博士,主要从事半导体纳米材料光电性能方面的研究。

通信作者:郝彦忠教授。E-mail:yzhao@hebust.edu.cn

孙　宝,张　赛,杜静文,等.水热法制备 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构及其光电性能研究[J].河北科技大学学报,2018,39(1):65-72.

SUN Bao, ZHANG Sai, DU Jingwen, et al.Photoelectrochemical properties of the TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure prepared by hydrothermal process[J].Journal of Hebei University of Science and Technology,2018,39(1):65-72.

First, TiO_2 nanorod array is grown on the FTO conductive glass substrate by hydrothermal proess. Then, ZnO sol is coated onto the TiO_2 nanorods through dip-coating method and inverted to ZnO seed layer by sintering. Finally, the secondary ZnO nanorods are grown onto the TiO_2 nanorods by the sencond hydrothermal method to form the designed TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure. A spin-coating assisted successive ionic layer reaction method (SC-SILR) is used to deposit the CdS nanocrystals into the TiO_2 nanorod array and the TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure is used to form the CdS/TiO_2 and CdS/TiO_2-ZnO nanocomposite films. Different methods, such as SEM, TEM, XRD, UV-Vis and transient photocurrent, are employed to characterize and measure the morphologies, structures, light absorption and photoelectric conversion performance of all the samples, respectively. The results indicate that, compared with the pure TiO_2 nanorod array, the TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure can load more CdS photosensitizer. The light absorption properties and transient photocurrent performance of the CdS/TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure composite film are evidently superior to that of the CdS/TiO_2 nanocomposite films. The excellent photoelctrochemical performance of theTiO_2-ZnO hierarchical structure reveales its application prospect in photoanode material of the solar cells.

Keywords: electrochemistry; hydrothermal process; TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure; CdS nanocrystals; photoelctrochemical performance

TiO_2-ZnO 复合纳米结构兼具 TiO_2 优异的光电转换性能和 ZnO 更高的电子迁移率的优点，广泛用于太阳电池光电极材料[1-5]。CHENG 等[6]利用水热法制备了海胆状的 ZnO/TiO_2 分级结构，研究发现，与单纯的 TiO_2 结构或 ZnO 结构相比，海胆状分级结构具有更高的比表面积，因此拥有更高的光催化活性。郝彦忠等[7]采用浸泡提拉法在电化学制备的 ZnO 一维纳米棒表面形成 TiO_2 溶胶包覆层，烧结后形成 TiO_2/ZnO 核壳式复合纳米结构，并将其应用于太阳电池中，结果表明，与单一 ZnO 纳米棒阵列相比，基于 TiO_2/ZnO 复合纳米结构的太阳电池光电转换效率提高约 53%。

研究表明，光电极的形貌结构对太阳电池光电性能有重要的影响[8-13]，在一维纳米阵列的基础上生长纳米分级结构既可以保持一维有序阵列光生电荷快速传输的优势，还可以拥有分级结构形成更大的比表面积，吸附或沉积更多光敏剂，进而提高光电极的光吸收能力和光电性能。因此有序纳米分级结构在太阳电池领域得到了广泛的研究[14-18]。

本文采用两步水热法，在 FTO 导电玻璃表面，依次通过 TiO_2 一维纳米棒有序阵列膜的沉积、ZnO 种子层的包覆和 ZnO 纳米棒的生长，形成新颖的 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构薄膜。以 CdS 纳米晶作为光敏剂，对比研究了 TiO_2-ZnO 分级纳米结构薄膜与 TiO_2 一维纳米棒有序阵列膜被敏化后的光吸收和光电性能。结果表明，由于分级结构拥有更大的比表面积，因此可以沉积更多的光敏剂 CdS，CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米结构复合薄膜的光吸收性能和瞬态光电流均明显高于 CdS/TiO_2 纳米棒复合薄膜。

1 实验过程

1.1 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构制备

参考文献[19—20]，在 FTO 导电玻璃表面水热生长 TiO_2 一维纳米棒阵列膜。

在 TiO_2 一维纳米棒表面沉积 ZnO 种子层：配制 0.4 mol/L 乙酸锌的乙醇溶液 50 mL，于 50 ℃水浴条件下加入 1.9 mL 二乙醇胺，搅拌 0.5 h 形成 ZnO 溶胶；将生长有 TiO_2 纳米棒薄膜的 FTO 导电玻璃浸入上述溶胶中约 30 min，取出后烘干并于 450 ℃的马弗炉中煅烧 30 min，即可得到 ZnO 种子层包覆的 TiO_2 一维纳米棒阵列膜。

在 ZnO 种子层基础上水热生长 ZnO 纳米棒分级结构：配制 0.02 mol/L 硝酸锌的水溶液，加入 0.02 mol/L 六次甲基四胺，搅拌均匀后转移至高压反应釜中。将沉积有 ZnO 种子层包覆 TiO_2 一维纳米棒的 FTO 导电玻璃置于其中，水热 90 ℃分别生长 2.5，3.0，3.5 h。反应结束后，将沉积薄膜分别用去离子水和乙醇交替冲洗，室温自然干燥后置于 450 ℃的马弗炉中煅烧 30 min，即得 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构薄膜，其中将 TiO_2 纳米棒和 ZnO 纳米棒分别命名为一级纳米棒和二级纳米棒。

1.2 SC-SILR 法制备 CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米结构复合膜

参考文献[21]，采用旋涂辅助的连续离子反应法(spin-coating assisted successive ionic layer reaction,

SC-SILR)，分别在 TiO_2-ZnO 分级纳米结构和 TiO_2 一维纳米棒有序阵列中沉积 CdS 纳米晶光敏层。沉积结束后将样品置于马弗炉中，于 350 ℃煅烧 30 min，获得不同 CdS 层数的复合薄膜。本文中 CdS 的旋涂层数分别为 6，9，12，15 层，将得到样品依次命名为 CdS-6/TiO_2-ZnO(或 TiO_2)，CdS-9/TiO_2-ZnO(或 TiO_2)，CdS-12/TiO_2-ZnO(或 TiO_2)及 CdS-15/TiO_2-ZnO。

1.3　样品表征和瞬态光电流测定

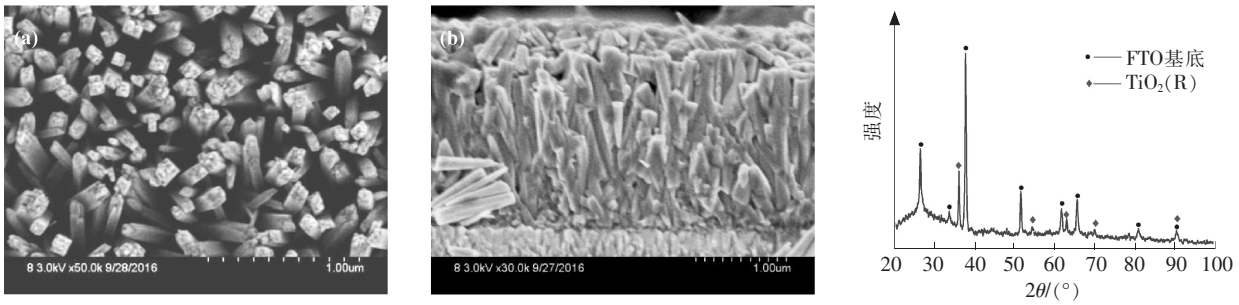
分别采用日本 Hitachi 公司的 S-4800-I 场发射扫描电子显微镜(FESEM)和日本 Rigaku 公司的 D/MAX-2500 X 射线衍射仪(XRD)检测样品的形貌和晶型结构；采用日本 Hitachi 公司的 UV-3900 紫外-可见光谱仪，以漫反射模式测定薄膜样品的吸收光谱图。

瞬态光电流测试在三电极体系中进行，测试薄膜样品为工作电极，铂电极和饱和甘汞电极分别为对电极和参比电极，电解质为 0.1 mol/L 的 KSCN 乙醇溶液。光源为 CHF-HQ 型高亮度氙灯光源(北京畅拓科技有限公司提供)，平行光束通过 WG30 光栅单色仪获得不同波长下的单色光照射在工作电极上，用美国 PerkinElmer 公司 Galvanostat Model 263A 型恒电位仪控制电极电势为 0.2 V，用计算机采集并记录光电流。

2　结果与讨论

2.1　TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构的表征

图 1 a)和图 1 b)分别是水热生长 TiO_2 一维纳米棒阵列膜的正面和侧面 SEM 图。可以看出，TiO_2 为四方棒状形貌，直径约为 75 nm，长度约为 1.7 μm，阵列密度适中，为 ZnO 二级纳米棒的生长提供了适当的空间。图 1 c)是 TiO_2 纳米棒阵列膜的 XRD 衍射图，除了 FTO 的基底衍射峰之外，在 $2\theta=36.1°$和 62.7°处分别出现金红石 TiO_2 的(101)和(002)晶面的衍射峰，证实该一维棒阵列膜为金红石型 TiO_2 结构。



a) 正面 SEM　　b) 侧面 SEM　　c) XRD

图 1　水热生长 TiO_2 纳米棒阵列膜的 SEM 图及 XRD 表征图

Fig.1　SEM and XRD patterns of TiO_2 nanorod array by hydrothermal process

图 2 a)和图 2 b)分别是 ZnO 种子层包覆 TiO_2 纳米棒阵列膜的正面和侧面 SEM 图，可以看出采用浸泡提拉法可以成功地将 ZnO 种子层完全均匀致密地包覆于 TiO_2 纳米棒表面，烧结的 ZnO 种子层颗粒直径约为 50 nm，这对后续 ZnO 二级纳米棒在 TiO_2 一维纳米棒上的有序生长是十分有利的。

图 2 c)—图 2 f)是在上述种子层的基础上 ZnO 二级纳米棒生长不同时间所得的 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构正面和侧面 SEM 图。对比可以发现，随着 ZnO 水热时间的延长，TiO_2-ZnO 分级结构的形貌发生了明显变化。由图 2 c)可以看到，当 ZnO 二级结构生长 2.5 h 时，TiO_2 纳米棒表面仍有大量 ZnO 纳米粒子包覆，但是与 ZnO 种子层相比，很多 ZnO 纳米粒子已经明显长大；当 ZnO 水热时间延长至 3.0 h 时，由图 2 d)可以看出，TiO_2 纳米棒表面的 ZnO 纳米粒子基本消失，取而代之的是生长出一些细小的棒状 ZnO；当 ZnO 水热时间达到 3.5 h 时(见图 2 e)与图 2 f))，TiO_2 纳米棒表面生长的 ZnO 纳米棒直径和长度进一步增大变长，且由图 2 f)的 SEM 侧面图可以看到，相对于 TiO_2 阵列中相邻纳米棒之间，在 TiO_2 纳米棒的顶端，由于生长空间不受限制，ZnO 二级纳米棒生长速度更快，几乎将 TiO_2 纳米棒阵列表面完全覆盖。为保持 TiO_2-

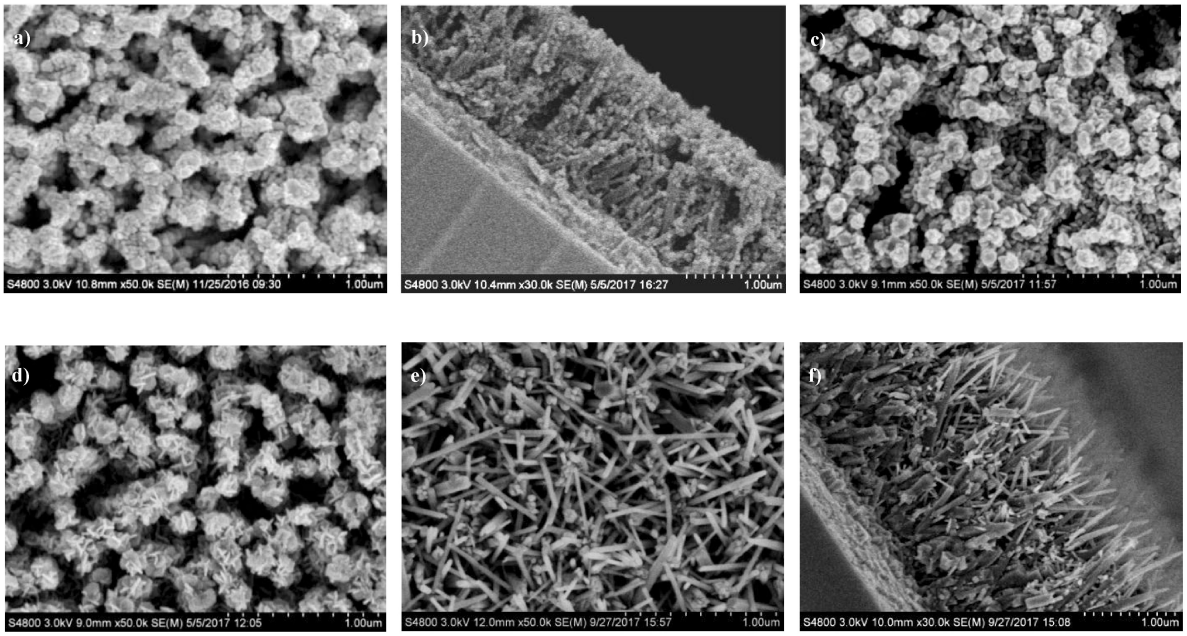
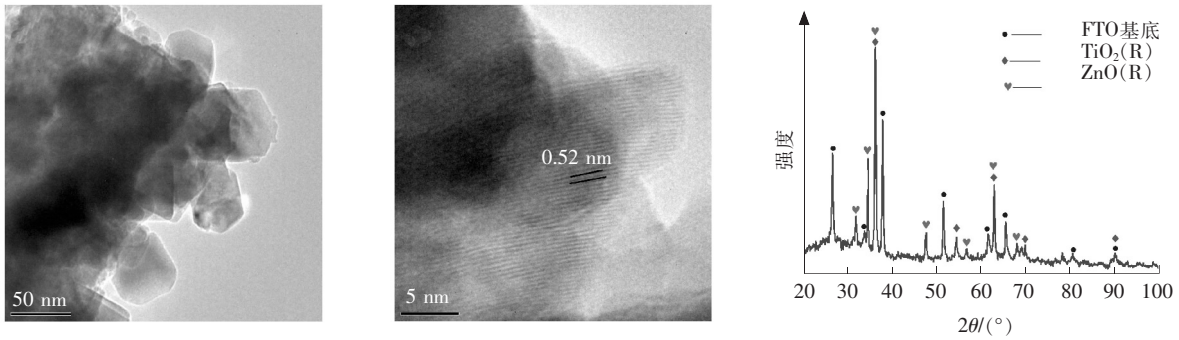


图 2 不同样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of different samples view

ZnO 纳米棒分级结构的良好形貌，本实验将 ZnO 二级纳米棒的水热生长时间定为 3.5 h。

图 3 分别是 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构薄膜的 TEM 图和 XRD 图谱。由图 3 a)的低倍 TEM 图可以发现，在 TiO_2 主体纳米棒表面结晶生长了一些长度和直径均为 20 nm 左右的二级纳米棒结构。由其放大图 3 b)可知，该二级结构晶格条纹间距为 0.26 nm，与六方纤锌矿型 ZnO 的晶格匹配，因此证实了 TiO_2 表面生长的二级纳米棒结构为 ZnO。图 3 c)为 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构的 XRD 图，对比图 1 c)可知样品在 $2\theta=31.6°$，34.3°和 47.4°新增了明显的衍射峰，分别对应六方纤锌矿型 ZnO 的(100)、(002)和(102)晶面，由此进一步证实二级棒应为六方纤锌矿型 ZnO 结构。结合 TEM 和 XRD 实验结果，可以证实本实验所得样品为 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构。



a) 低倍 b) 高倍 c) XRD

图 3 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构的 TEM 图以及 XRD 图谱

Fig.3 TEM images and XRD pattern of the TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure film

TiO_2 具有优异的光电转换性能，ZnO 具有优异的电子迁移速率和扩散系数，因此，在 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构中，ZnO 二级纳米棒在 TiO_2 一维纳米棒阵列中的生长可以提高光生电子的传输速度，减少复合；另一方面，分级结构具有更高的比表面积，可以沉积更多的光敏剂，进而提高其光吸收能力及光电转换性能。

2.2　SC-SILR 法制备 CdS/ZnO 复合膜与 CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米复合膜的表征

图 4 是不同 CdS 层数的 CdS/TiO_2 纳米棒复合膜和 CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米结构复合膜的 SEM 图。由图 4 可知：采用 SC-SILR 法可以成功将 CdS 沉积到 TiO_2 一维纳米棒阵列和 TiO_2-ZnO 分级纳米结构中，随着 CdS 沉积层数的增加，其沉积量均逐渐增大；在相同 CdS 沉积层数条件下，对比 CdS 在 TiO_2 一维纳米棒阵列和 TiO_2-ZnO 分级纳米结构中的沉积量可以明显看出，TiO_2-ZnO 分级纳米结构中 CdS 沉积量要大很多，其原因是分级纳米结构具有更大的表面积，可以负载更多的光敏剂。光敏剂沉积量越大，吸收性能越好，受光照射时产生的光生电子越多，进而获得更高的光生电流密度，提高电极的光电转换性能。

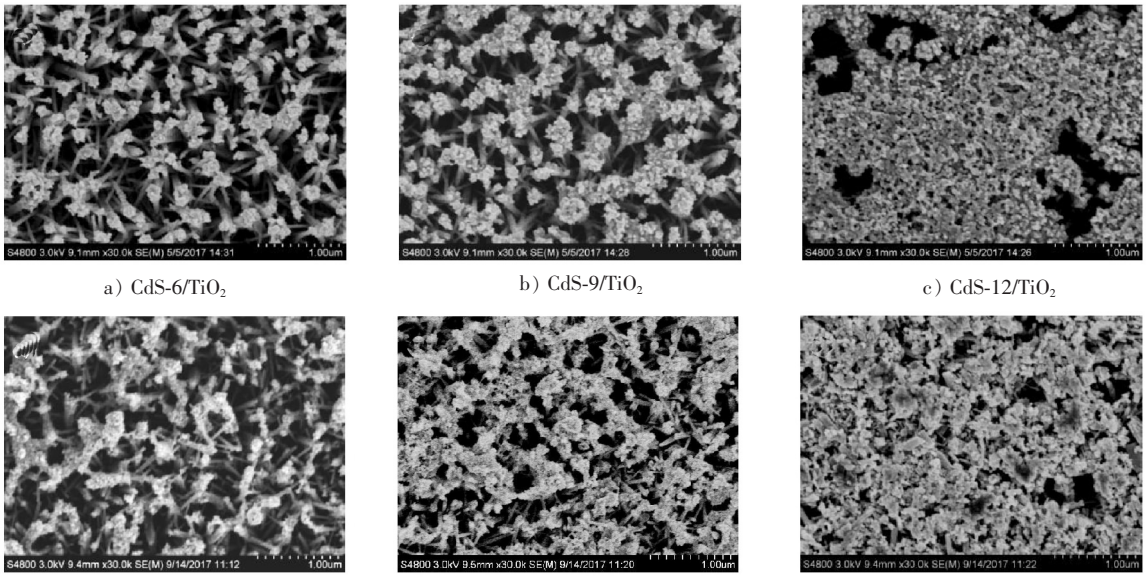


图 4　不同 CdS 层数的 CdS/TiO_2 纳米棒复合膜和 CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米结构复合膜的 SEM 图

Fig.4　SEM images of CdS/TiO_2 nanorod composite films and CdS/TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure film with different CdS layers

图 5 分别是 CdS-9/TiO_2 和 CdS-9/TiO_2-ZnO 复合薄膜的 XRD 图谱。与图 1 c)和图 3 c)对比可知，图 5 中 2 个 XRD 图谱均在 $2\theta=24.8°$和 $28.2°$处新增明显的衍射峰，分别对应六方纤锌矿型 CdS 的(100)和(101)晶面，结合图 4 复合膜的 SEM 图可以证实 CdS 在 2 种阵列中的成功沉积。此外，六方纤锌矿型 CdS 在 $2\theta=26.5°$处也有特征衍射峰，由于基底 FTO 导电玻璃在 $2\theta=26.6°$处存在较强特征峰，二者相距太近，因此这 2 个特征峰在此处出现叠加。

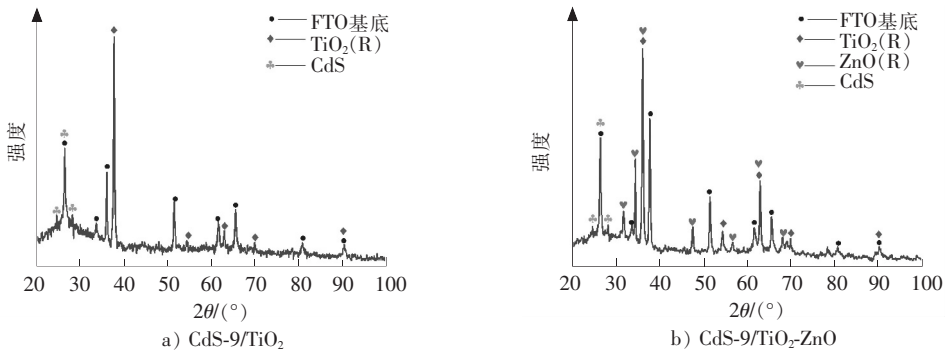


图 5　CdS-9/TiO_2 和 CdS-9/TiO_2-ZnO 复合薄膜的 XRD 图谱

Fig.5　XRD patterns of CdS-9/TiO_2 and CdS-9/TiO_2-ZnO nanocomposite films

2.3 CdS/TiO_2 复合膜与 CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米复合膜的光电性能对比

分别以本文所设计和制备的 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构和单纯 TiO_2 一维纳米棒阵列结构为窗口材料，对比研究了 CdS 敏化后 CdS/TiO_2 纳米棒复合膜和 CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米复合膜的光吸收性能和光电转换性能。

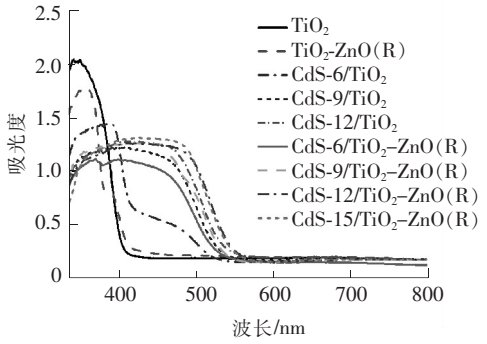


图 6 不同样品的紫外-可见吸收光谱图

Fig.6 UV-vis absorption spectra of different samples

图 6 是不同样品的紫外-可见吸收光谱图。由图 6 可知，由于材料禁带宽度的限制，TiO_2 一维纳米棒阵列膜和 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构膜只对波长 400 nm 以下的紫外光产生吸收；与 TiO_2 相比，ZnO 的光吸收性能相对较弱，而 ZnO 二级纳米棒生长于 TiO_2 一级纳米棒表面，对 TiO_2 形成了包覆，影响了其对光的吸收效果，所以 TiO_2-ZnO 分级结构的光吸收相对于单纯 TiO_2 一维纳米棒阵列膜有所减弱。

采用 SC-SILR 法在 TiO_2 一维纳米棒阵列和 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构中沉积不同层数的 CdS 后，形成的 CdS/TiO_2 纳米棒复合膜和 CdS/TiO_2 纳米棒-ZnO 纳米棒分级纳米复合膜的光吸收范围均拓展到可见光区域，在一定程度内，随着 CdS 沉积层数的增加，复合膜对光的吸收强度逐渐增强，且起始吸收峰位置有微弱的红移现象。

对比沉积相同 CdS 层数的 CdS/TiO_2 和 CdS/TiO_2-ZnO 复合膜的光吸收曲线可以发现，相对于 CdS/TiO_2 而言，CdS/TiO_2-ZnO 分级结构复合膜在可见光区域的光吸收强度更高一些，其原因可能是 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构具有更高的比表面积，使得在相同沉积条件下，分级结构可以沉积更多的光敏剂 CdS，因此其光吸收能力也更强。

图 7 为不同 CdS 层数的 CdS/TiO_2 纳米棒复合膜与 CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米结构复合膜在可见光区不同波长下的瞬态光电流图。图 7 a)中曲线 A，曲线 B 和曲线 C 分别代表了 $CdS-6/TiO_2$，$CdS-9/TiO_2$ 和 $CdS-12/TiO_2$；图 7 b)中曲线 a，b，c 和 d 分别代表了 $CdS-6/TiO_2$-ZnO，$CdS-9/TiO_2$-ZnO，$CdS-12/TiO_2$-ZnO 和 $CdS-15/TiO_2$-ZnO；电解质溶液为 0.1 mol/L 的 KSCN 乙醇溶液；电极电势为 0.2 V。

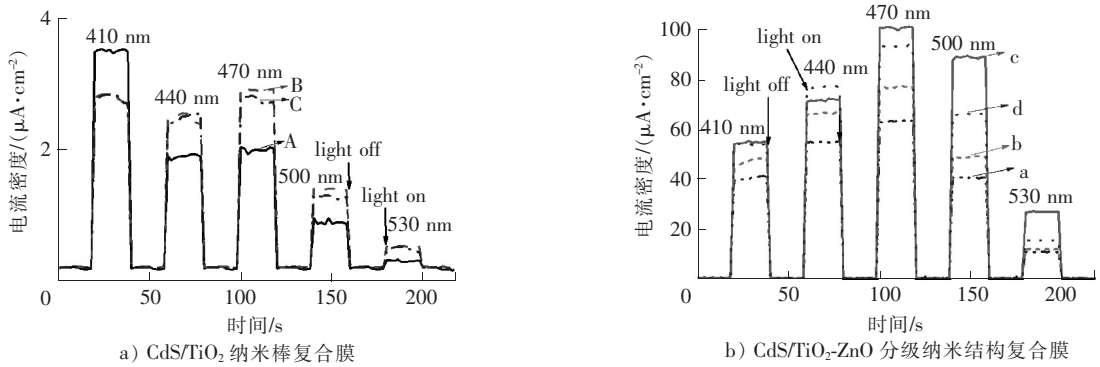


图 7 不同 CdS 层数的 CdS/TiO_2 纳米棒复合膜与 CdS/TiO_2-ZnO 分级纳米结构复合膜在可见光区不同波长下的瞬态光电流图

Fig.7 Transit photocurrent spectra of the CdS/TiO_2 nanorod composite films and the CdS/TiO_2-ZnO nanorod hierarchical structure films with different CdS layers under different wavelength in visible region

由图 7 a)与图 7 b)同时发现，随着 CdS 旋涂层数的逐渐增加，2 种复合膜的光电流均呈现出先增大后减小的变化趋势，这样的结果可以用经典的光生电子和空穴对的产生和分离竞争机制来解释[22]：随着光敏层 CdS 纳米晶沉积量的增加，光的吸收能力增强，光生电荷增多，光电流可随之提高；但是，当光敏层 CdS 纳米晶沉积量过多时，大量的光生电荷在过厚的光敏层中还未来得及传输至材料界面进行分离就发生电子空穴

对的复合，光电流反而会下降。因此，合理控制光敏层的厚度是很重要的。

对比图 7 a)与图 7 b)可以看出，对于 CdS/TiO_2 一维纳米棒复合薄膜，沉积 9 层 CdS 所得 CdS-9/TiO_2 复合薄膜的光电性能最好，在波长为 410 nm 和 470 nm 处的光电流密度高，约为 3.5 $\mu A/cm^2$ 和 3.0 $\mu A/cm^2$；对于 CdS/TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构复合膜，沉积 12 层 CdS 时光电性能最好，光电流在 500 nm处达到最大值，约为 101 $\mu A/cm^2$，远远高于 CdS-9/TiO_2 一维纳米棒复合膜。产生这一光电流增强效果的原因可以从 2 个方面来解释：第一，与 CdS-9/TiO_2 复合薄膜相比，CdS-12/TiO_2-ZnO 分级复合膜中 CdS 光敏层沉积层数更多，加之分级结构具有更大的比表面积，对光敏剂具有更强的承载能力，因此 CdS 沉积量更多，光生电荷和光电流会随之提高；第二，TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构中，ZnO 二级纳米棒的生长为电子传输提供了更多的通道，加之 ZnO 具有更高的电子迁移率，快速的电荷传输可以减少光生电荷的复合损失，从而提高光电流。

3　结　语

1)采用水热法在 FTO 导电玻璃表面沉积了 TiO_2 一维纳米棒有序阵列膜，通过浸泡提拉和烧结方法在 TiO_2 纳米棒表面形成 ZnO 种子层，在此基础上经二次水热在 TiO_2 纳米棒表面生长 ZnO 二级纳米棒，成功形成 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构，利用 SEM 和 XRD 表征了其形貌和结构。

2)采用旋涂辅助的连续离子反应法成功在 TiO_2 一维纳米棒阵列和 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构中沉积光敏剂 CdS 纳米晶，形成 CdS/TiO_2 和 CdS/TiO_2-ZnO 复合膜结构，研究了其光吸收性能和瞬态光电流性能。光吸收测试表明，TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构具有更高的比表面积，在相同条件下可以负载更多的光敏剂，CdS 敏化后光吸收强度提高；瞬态光电流测试结果表明，CdS 敏化后，TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构的光电转换性能远远优于单纯的 TiO_2 纳米棒阵列结构。

3)有关 TiO_2-ZnO 纳米棒分级结构在太阳电池器件中的应用研究尚未开展，今后将对此进行进一步的探索。

参考文献/References：

[1] LI Xiujuan, WANG Chang, XIA Ning, et al. Novel ZnO-TiO_2 nanocomposite arrays on Ti fabric for enhanced photocatalytic application [J]. Journal of Molecular Structure, 2017, 1148(15): 347-355.

[2] HARANDI D, HOSSEIN A, ACHACHLUEI M M, et al. Comparison of TiO_2 and ZnO nanoparticles for the improvenment of consolidated wood with polyvinyl butyral against white rot[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 108: 142-148.

[3] MORADI S, ABEROOMAND-AZAR P, RAEIS-FARSHID S, et al. The effect of different molar rations of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO_2/ZnO nanocomposite[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2016, 20(4): 373-378.

[4] ARORA R, MANDAL U K, SHARMA P, et al. Synthesis and thermal properties of polyaniline-TiO_2 nanocomposites PVA based film [J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2(4/5): 2215-2225.

[5] BERTUNA A, COMINI E, POLI N, et al. Titanium dioxide nanostructures chemical sensor[J]. Procedia Engineerig, 2016, 168: 313-316.

[6] CHENG Pengfei, WANG Yinglin, XU Luping, et al. High specific surface area urchin-like hierarchical ZnO-TiO_2 architectures: Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties[J]. Materia Letters, 2016, 175: 52-55.

[7] 郝彦忠，曹寅虎，孙宝，等. P3HT/CdS/TiO_2/ZnO 一维有序核壳式纳米棒阵列的构制及其在杂化太阳电池中的应用研究[J]. 化学学报，2012，70(10)：1139-1144.
HAO Yanzhong, CAO Yinhu, SUN Bao, et al. Fabrication of ordered one-dimensional P3HT/CdS/TiO_2/ZnO core-shell nanorod array and their application to hybrid solar cell[J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(10): 1139-1144.

[8] CAO Chunbin, NI Jiangli, ZHANG Guoshun, et al. Annealing effects on the compact titania nanotube arrays: Evolution of microstructure and enhanced photoelectric response[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, 71(15): 454-460.

[9] LI Yiming, LIU Xiaojun, CHEN Xiao, et al. Photoelectric properties of graphene oxide-ZnO composite nanosheets vertically grown on substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 699: 468-478.

[10] HU Bin, WANG Yumin, HU Chunli, et al. Design, fabrication and high effcient visible-light assisted photoelectric-synergistic performance of 3-D mesoporous DSA elecrodes[J]. Materials & Design, 2016, 91(5): 201-210.

[11] YU Man, WANG Yi, WANG Haoyi. The influence of morphology on charge transport/recombination dynamics in planar perovskite solar cells[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 662: 257-262.

[12] GUO Yixin, CHENG Wenjuan, JIANG Jinchun, et al. The effect of Cu/Mo bilayer film on the structural, morphological and electrooptical characteristics of AZO/metal/AZO transparent conductive film[J]. Vacuum, 2016, 131: 164-169.

[13] 裴娟, 曹荣玺, 郝彦忠, 等. 异质结表/界面修饰对杂化太阳电池性能的优化[J]. 河北科技大学学报, 2017, 38(5): 486-492.
PEI Juan, CAO Rongxi, HAO Yanzhong, et al. Modification of heterojunction surface/interfacial to optimize the hybrid solar cells efficiency[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2017, 38(5): 486-492.

[14] BORO B, GOGOI B, RAJBONGSHI B M, et al. Nanostructured TiO_2/ZnO nanocomposite for dye-sensitized solar cells application: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81(2): 2264-2270.

[15] LIAO W P, HSU S C, LIN W H, et al. Hierarchical TiO_2 nanostructured array/P3HT hybrid solar cells with interfacial modification[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2012, 116: 15938-15945.

[16] FENG Haolin, WU Wuqiang, RAO Huashang, et al. Three-dimensional TiO_2/ZnO hybrid array as a heterostructured anode for efficient quantum-dot sensitized solar cells[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 5199-5205.

[17] LEI Bingxin, ZHENG Xiaofeng, QIAO Hekang, et al. A novel hierarchical homogeneous nanoarchitecture of TiO_2 nanosheets branched TiO_2 nanosheet arrays for high efficiency dye-sensitized solar cells[J]. Electrochimica Acta, 2014, 149: 264-270.

[18] 郭志敏, 郝彦忠, 裴娟, 等. Sb_2S_3 纳米粒子敏化 ZnO 微纳分级结构的光电化学性能[J]. 河北科技大学学报, 2016, 37(1): 26-32.
GUO Zhimin, HAO Yanzhong, PEI Juan, et al. Photoelectrochemical properties of hierarchical ZnO micro-nanostructure sensitized with Sb_2S_3 nanoparticles[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2016, 37(1): 26-32.

[19] LIU B, AYDIL E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO_2-nanorods on transparent conducting subatrates for dye-sensitized solar cell[J]. Journal of American Chemical Society, 2009, 131(11): 3985-3990.

[20] LI Yingpin, HAO Yanzhong, SUN Shuo, et al. A poly(3-hexylthiophene) modified CdS/TiO_2 shell-core nanorod array solar cell[J]. RSC Advances, 2013, 3(5): 1541-1546.

[21] 孙宝, 杜静文, 张赛,等. 旋涂辅助连续离子反应法制备 CdS 纳米晶及其光电性能[J].河北科技大学学报, 2017,38(5):480-485.
SUN Bao, DU Jingwen, ZHANG Sai, et al. Preparation of CdS nanoparticels with spin-coating assisted successive ionic layer reaction and photoelectrochemical properties[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2017, 38(5): 480-485.

[22] WANG Hua, BAI Yusong, ZHANG Hao, et al. CdS quantum dots-sensitized TiO_2 nanorod array on transparent conductive glass photoelectrodes[J]. The Journal of Physics Chemical C, 2010, 114(39): 16451-16455.