

# CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列复合材料的制备及其光电化学特性

张亚南<sup>1</sup>, 付乌有<sup>\*2</sup>, 李伊苻<sup>2</sup>, 杨海滨<sup>2</sup>

(1. 吉林大学 化学学院, 长春 130012; 2. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

**摘要:** 以水热法在氟掺杂的氧化锡透明导电玻璃(FTO)上制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列为衬底, 通过连续化学水浴沉积(S-CBD)法将 CdS 量子点(QDs)沉积在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒上, 形成 CdS/TiO<sub>2</sub> 阵列复合材料。分别利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X 射线衍射(XRD)和紫外可见光谱(UV-vis)等对样品的形貌、晶型以及光吸收性能进行了表征。结果表明, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列长度约为 2.9 μm, CdS QDs 的尺寸大约在 5~9 nm。随着沉积层数的增加, CdS QDs 的厚度增加, 同时伴随着光吸收边的红移。通过电流-电压特性曲线对其光电流-电压特性进行了分析, 发现光电流和光电转换效率均呈现出先增大后减小的规律。100 mW/cm<sup>2</sup> 的光照下, 在 S-CBD 为 7 层时, 光电流和开路电压最大值分别达到 2.49 mA·cm<sup>-2</sup> 和 1.10 V, 而电池的效率达到最大值 1.91%。

**关键词:** 硫化镉; 二氧化钛; 量子点; 纳米阵列; 复合材料; 光电特性

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A

## Preparation and photoelectric characteristics of CdS/TiO<sub>2</sub> compound nanoarray

ZHANG Yanan<sup>1</sup>, FU Wuyou<sup>\*2</sup>, LI Yixing<sup>2</sup>, YANG Haibin<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> nanorod arrays film was prepared on FTO by a simple hydrothermal synthesizing method. The formation of CdS quantum dots (QDs) sensitized TiO<sub>2</sub> nanorods was carried out by sequential chemical bath deposition (S-CBD) technique. The morphologies, phase structure, and optical absorption properties of the as-prepared materials were characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-vis spectrometer. The results indicate that the length of TiO<sub>2</sub> nanorods array is up to 2.9 μm and the diameters of CdS quantum dots range from 5 nm to 9 nm. With the increase of the sedimentary layers, the thickness of the CdS QDs increases, accompanied by the red shift of the absorption edge. By analyzing the photocurrent-voltage characteristics from *I-V* curve, it can be found that the photocurrent and photoelectric conversion efficiency both increase first and then decrease. A photocurrent of 2.49 mA·cm<sup>-2</sup>, an open circuit photovoltage of 1.10 V, and a conversion efficiency of 1.91% are obtained under an illumination of 100 mW/cm<sup>2</sup>, when the CdS QDs deposits on TiO<sub>2</sub> nanorod arrays film for about 7 cycles.

**Keywords:** CdS; TiO<sub>2</sub>; quantum dots; nanoarray; compound materials; photoelectric characteristics

TiO<sub>2</sub> 是一种重要的无机功能材料, 具有优异的化学和光电化学性能, 在太阳能存储和利用、光电转化<sup>[1-4]</sup>以及光催化降解大气和水中有机污染物方面具有广泛应用。然而, TiO<sub>2</sub> 是宽带隙(~3.2 eV)半导体, 只能吸收紫外光区, 这极大的限制了它对太阳光的吸收。TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列<sup>[5-6]</sup>具有更大的比表面

积和更强的吸附能力, 有利于光生载流子的分离和传输。近年来, 人们研究了许多方法来拓展 TiO<sub>2</sub> 的光响应范围, 常常与窄带隙半导体复合<sup>[7-9]</sup>。硫化镉(CdS)是一种窄带隙半导体, 其禁带宽度约为 2.4 eV, 且对太阳光的吸收系数较大, 因此是构筑薄膜太阳能电池的理想材料<sup>[10-15]</sup>。

量子点(quantum dots, QDs)是准零维(quasi-zero-dimensional)的纳米材料,由少量的原子构成,其内部电子和空穴在各方向上的运动都受到局限,所以量子局限效应(quantum confinement effect)特别显著。在量子尺寸的空间中,由于电子被束缚在狭小的范围内,平均自由程缩短,很容易形成激子,产生激子吸收带,随着粒径的减小,激子的浓度增高,激子的吸收发光效应将更加明显,并且伴随着蓝移,这就是量子限量效应。CdS量子点相对于一般尺寸的CdS颗粒具有明显的优势。这主要体现在CdS量子点由于量子局限效应而具有较大的消光系数,并且具有导致电荷快速分离的固有极矩。另外,量子点敏化太阳能电池有一个独特的潜在能力——碰撞电离,即量子点在吸收了一个高能光子的能量后,一个电子被激发,被激发的电子具有较高能量,在半导体材料内部传导时,因碰撞而传输部分能量给原子,造成原子内部的另一个电子被激发出来,导致量子产率大于1。因此,CdS量子点敏化太阳能电池被视为最有潜力的未来电池之一。

本文作者利用连续化学水浴沉积(S-CBD)的方法,在TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列的表面生长CdS量子点,通过FESEM、TEM、HRTEM、XRD、EDX、UV-vis等一系列手段分别对样品的表面形貌、晶体结构、元素组成和光吸收性质进行表征。用电化学工作站对其光电化学性能进行测试,考察CdS量子点敏化TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列CdS/TiO<sub>2</sub>的光电特性。

## 1 实验材料及方法

CdS QDs敏化TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列的制备包括两步:(1)制作TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列:先量取30 mL去离子水倒入烧杯中,再量取30 mL浓盐酸倒入去离子水中,将烧杯置于磁力搅拌器上进行充分搅拌。5 min后,量取1 mL钛酸丁酯,逐滴加入正在搅拌的盐酸溶液中,继续搅拌5 min,形成了制备TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列的前驱溶液。将两片清洗过的氟掺杂的氧化锡透明导电玻璃(FTO)放入水热反应釜中,使FTO导电面朝下地斜立在反应釜内壁上,然后将已配备好的前驱溶液缓慢倒进反应釜中,直至导电玻璃的2/3高度处(留取1/3的导电面,以备下一步制作电极使用),将反应釜密封好,放进真空干燥箱中,在150 °C下反应10~20 h,制备出不同水热反应时间下的样品。反应完成后,在真空干燥箱

中取出反应釜,置于水流下快速降温,待降至室温后,打开反应釜,取出样品,以去离子水和乙醇先后冲洗数次,除去样品上残留的化学试剂。然后将样品置于干净的表面皿中,放入干燥箱内,80 °C下干燥,10 h后取出已完全干燥的样品。(2)利用连续化学水浴沉积法制备CdS QDs敏化TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列。具体过程是首先分别配制0.5 mol/L的Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>乙醇溶液和0.5 mol/L的Na<sub>2</sub>S水溶液。将样品浸泡在Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的乙醇溶液中,使Cd<sup>2+</sup>离子附着于纳米棒上,5 min后取出样品并以无水乙醇冲洗表面,将多余的Cd<sup>2+</sup>离子冲掉,只留下纳米棒上少部分的Cd<sup>2+</sup>离子,以避免因薄膜表面的大量阳离子与下一步的阴离子反应形成大尺寸颗粒。冲洗过后将样品放入烘箱中,150 °C下干燥10 min,之后将样品浸泡于Na<sub>2</sub>S的水溶液中5 min,使Cd<sup>2+</sup>离子与S<sup>2-</sup>离子在纳米棒表面发生反应,形成CdS量子点。将样品取出后,用去离子水冲洗掉多余的离子,放入烘箱中150 °C下热处理10 min。完成这一系列的步骤,称之为一次循环(one cycle),这样重复多次操作,得到多次循环的CdS QDs敏化TiO<sub>2</sub>纳米棒阵列样品。

所得产物用日本理学D/max-rA转靶X射线衍射仪(Cu靶,石墨单色器,管电压50 kV,管电流150 mA,扫描速度为4°/s)、场发射扫描电子显微镜(FESEM, JEOL JSM26700F)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-3010)进行结构、形貌、尺寸等特征表征。紫外-可见光谱(UV-vis)用Perkin Elmer Lambda 900UV/VIS/NIR光谱仪测得。

光电化学性能测试在三电极体系中进行,该体系与一个电化学工作站(上海辰华CHI 601C)相连。模拟太阳光源由球型氙灯提供,光照强度可调,并由光功率计(M92型)测试标定。本实验中,工作电极为CdS/TiO<sub>2</sub>纳米阵列复合材料,对电极为Pt网,参比电极为饱和Ag/AgCl,测试前,将工作电极预留出1 cm<sup>2</sup>,其余部分用黑色绝缘耐酸碱胶布遮住,以免透光影响到测试结果的准确性。提前用200 mL容量瓶配制含0.5 mol/L Na<sub>2</sub>S, 0.5 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>的电解液,取出适量倒入石英比色皿中,然后将三个电极固定在石英比色皿的相应位置并且通过导线连接到电化学工作站。测试开始,首先将实验室所有光源关闭,使用线性伏安法测试样品的暗电流,随后打开氙灯,调节光照强度至100 mW/cm<sup>2</sup>,

通过线性伏安扫描测试样品的亮电流。测试电位值是相对饱和 Ag/AgCl 的参比电极电位(vs Ag/AgCl)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 1 为用 CdS 敏化前后的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 FESEM 图。从图 1(a)、1(b)中可以看到, 敏化前的纳米棒侧面非常平滑, 图 1(c)是沉积了 CdS 之后(7 次循环)的纳米棒阵列侧面图, 由于颗粒的尺寸较小, 在低倍数下不能明显发现颗粒的存在, 图 1(d)是纳米棒阵列的高倍扫描电镜照片, 可以清晰的看到点状 CdS 颗粒均匀分布在整根 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的顶端和侧面处, 颗粒的尺寸在 10 nm 以内。对照敏化前后的侧面图可以确定, S-CBD 法已成功地将 CdS QDs 沉积生长在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面。

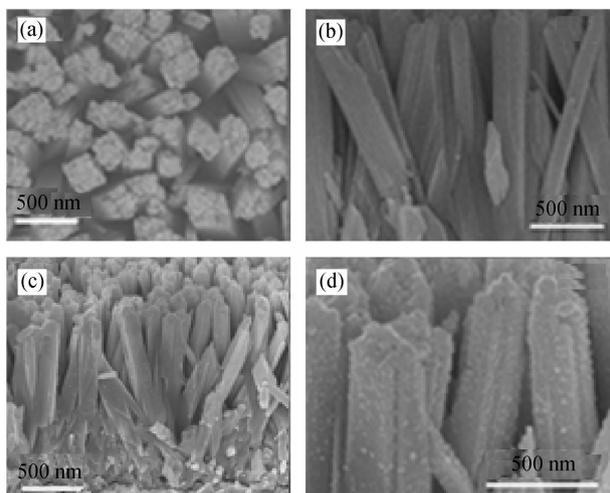


图 1 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 FESEM 图片

((a)敏化前的正面; (b)敏化前的侧面; (c), (d)敏化后的侧面图)

Fig. 1 FESEM images of TiO<sub>2</sub> nanorod array

((a) and (b) are the top view and cross-sectional image of TiO<sub>2</sub> anorod array grown on FTO, (c) and (d) are the cross-sectional of CdS QDs coated TiO<sub>2</sub> nanorod array)

沉积生长过程如下: 水热法制备出的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒是带负电的<sup>[14]</sup>, 当把 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列浸入 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的乙醇溶液中后, 本身带负电荷的 TiO<sub>2</sub> 很容易化学吸附一部分 Cd<sup>2+</sup> 离子, 当下一步将样品浸入 Na<sub>2</sub>S 水溶液中时, 样品表面的 Cd<sup>2+</sup> 就会和水溶液中的 S<sup>2-</sup> 离子发生反应, 生成 CdS 颗粒并生长在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒的表面。由于样品经过冲洗后上面吸附的 Cd<sup>2+</sup> 离子数目很少, 生成的 CdS 颗粒的尺寸也比较小, 在 10 nm 以内, 是量子点。

### 2.2 TEM 分析

图 2 是 CdS QDs 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的透射电镜图及高分辨电镜图。从图 2(a)和 2(c)可以看出, 附着在纳米棒上的颗粒的尺寸在 5~7 nm 之间。图 2(d)为纳米棒边缘处的高分辨电镜图片, 右边区域结晶性良好的部分是 TiO<sub>2</sub> 纳米棒, 通过测量可以得出其晶格间距大约为(0.32±0.01) nm 和(0.29±0.01) nm, 分别对应于金红石相的(110)面和(001)面, 此纳米棒是沿着[110]方向生长的。纳米棒左侧晶格随意交错的部分是附着在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒上的 CdS 量子点, 经分析发现 CdS 的晶型是六方晶相结构, 图中标出的两个晶格间距(0.18±0.01) nm 和(0.35±0.01) nm 分别对应于六角晶相(JPCDS 80-0006)的(112)面和(100)面。

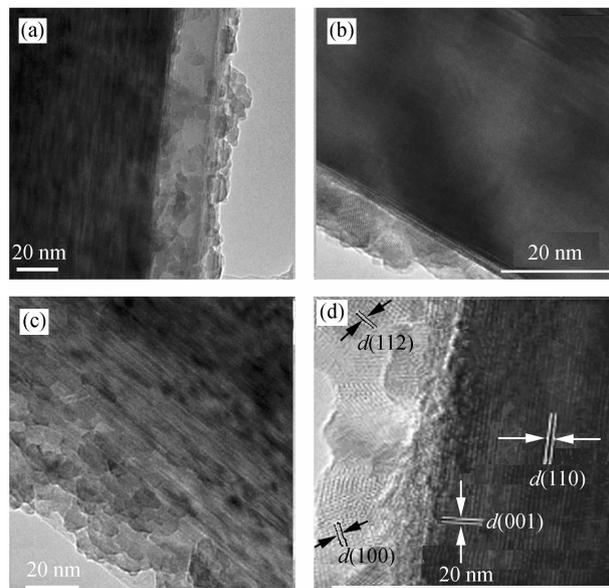


图 2 CdS 量子点(QDs)敏化的 TiO<sub>2</sub>(CdS/TiO<sub>2</sub>) 纳米棒的 TEM 图像

Fig. 2 TEM images of the CdS quantum dots (QDs) coated TiO<sub>2</sub>(CdS/TiO<sub>2</sub>) nanorods

### 2.3 结构与成分分析

图 3 为 FTO 及敏化前和敏化后(7 层)的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 XRD 谱图。可以发现, 在水热反应之后, FTO 导电玻璃上成功的长出了金红石相的 TiO<sub>2</sub>, 然而在连续化学水浴沉积 CdS 之后, 没有发现 CdS 的衍射峰, 这与 SEM, TEM 和 HRTEM 的结果是相悖的。有两个原因可能导致这种结果:(1)TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面沉积的 CdS QDs 厚度比较薄;(2)CdS QDs 在纳米棒上的分布太分散。这两种原因都有可能 X 射线衍射仪无法测出 CdS 的衍射峰。

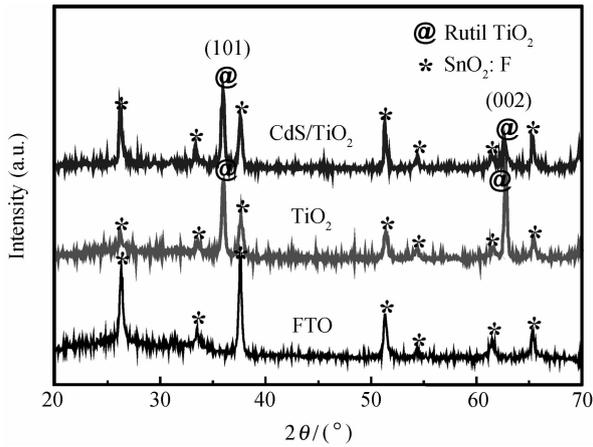


图3 FTO、TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列和 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of FTO substrate, TiO<sub>2</sub> nanorods and CdS/TiO<sub>2</sub> electrodes (7 cycles)

表 1 是 S-CBD 法沉积 CdS (7 层) 后的复合纳米棒阵列的元素组成, 可以看出 Cd 元素和 S 元素均存在于测试样品中, Ti、Sn、O、Cd 及 S 所占的比例分别为 28.34%、2.43%、60.43%、4.35% 和 4.45%。其中 Cd 元素和 S 元素比例约等于 1, 这也就再次证明了附着在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面的微粒为 CdS QDs。

表 1 CdS/TiO<sub>2</sub> 复合纳米棒阵列的元素组成

Table 1 CdS/TiO<sub>2</sub> Composition of the nanorod array electrode

Elements	Ti	Sn	O	Cd	S
Mole fraction/%	28.34	2.43	60.43	4.35	4.45

## 2.4 光吸收分析

图 4 是沉积了不同层数 CdS QDs 的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的紫外-可见吸收光谱图。可以看出, 通过 S-CBD 法在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列上沉积了 CdS QDs 之后, 吸收边红移到了 550 nm, 使得样品在太阳光的 350~550 nm 区间都有很好的吸收。这标志了这种异质壳核结构的薄膜有着良好的光吸收性能, 也使 CdS QDs 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列成为比较有潜力的光伏材料。另外可以发现, 在沉积层数较少时, 随着层数的增加, 光吸收增强的很快, 然而在 S-CBD 进行了 9 层以后, 光吸收的增加进程却相对缓慢, 这种现象的出现可能是因为在 S-CBD 的层数较少时, TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面裸露的区域比较多, 容易吸附 CdS QDs, 随着沉积层数的增加, TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面裸露的区域越来越少, 继续吸附的 CdS QDs

也越来越少, 在反应进行了 9 层以后, TiO<sub>2</sub> 纳米棒表面基本上已经完全被 CdS QDs 所覆盖, 很难继续吸附 CdS QDs, 因而导致光吸收到达了一个极限水平。此外, 当做出图中各曲线的切线后可以发现, 伴随着沉积层数的增加, 尤其是在沉积了 7 层以后, 吸收边发生了缓慢的红移, 这可能是因为随着沉积层数的增加, 一方面, 附着在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒上的 CdS QDs 越来越多, 另一方面, CdS QDs 的尺寸也在长大。众所周知, CdS 大颗粒在室温下的能带宽度大约为 2.4 eV, 然而, 当粒径减小到量子尺寸的时候, 颗粒的原子个数会大幅减少, 电子能级的间距会增大, 连续的能带结构变成具有分子特性的分立能级结构, 带隙会随之变宽<sup>[14]</sup>。

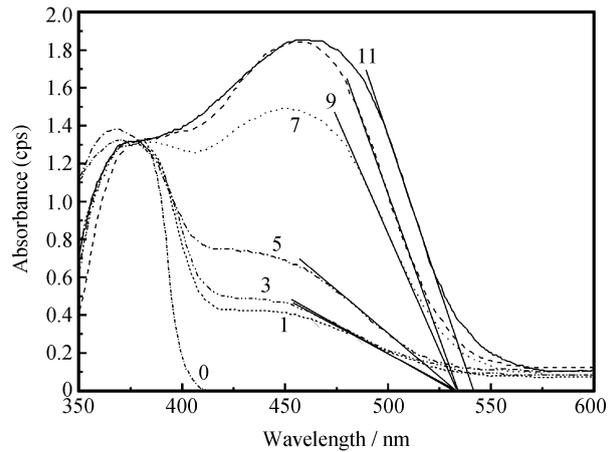


图 4 不同沉积层数的 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的紫外-可见吸收光谱

Fig. 4 Diffuse reflectance absorption spectra of a bare TiO<sub>2</sub> nanorod film and the TiO<sub>2</sub> nanorod films after introduction of different cycles of the S-CBD process for the incorporation of CdS

## 2.5 光电化学特性分析

图 5 为单纯的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列和不同 S-CBD 层数下 CdS QDs 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的电流-电压特性曲线。可以看出, 在特定的电压下, 在沉积 CdS 7 层之前, 随着 S-CBD 层数的增加, 光电流有明显的增加。这表明 CdS QDs 数量在一定范围内的增加有利于光电流的提高。然而, 当 S-CBD 层数继续增加的时候, 光电流的增加变得缓慢, 在沉积层数从 9 层增加到了 11 层之后反而减小了, 这可能是由于: (1) CdS 的尺寸增大到了一定的尺寸, 不再具有 QDs 的优势, 即较大的消光系数, 导致电荷快速分离的固有磁矩和碰撞电离。(2) 过多 CdS 颗粒会成为载流子传输的屏障。CdS 的数量越多, 必然会存在越多的晶

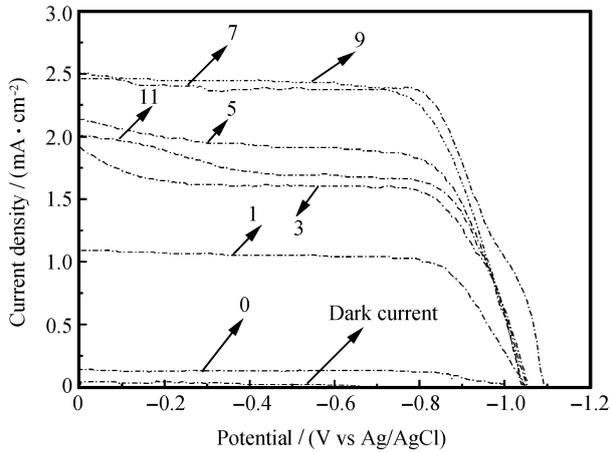


图5 不同沉积层数下的 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的电流-电压特性曲线

Fig. 5 Photocurrent versus potential curves of a bare TiO<sub>2</sub> nanorod film and the TiO<sub>2</sub> nanorod films after introduction of different cycles of the S-CBD process for the incorporation of CdS

界, 光生载流子在经过这些界面的时候, 很容易湮灭或会被散射掉, 不能顺利到达 TiO<sub>2</sub> 的导带上, 导致光电流下降。

表 2 为不同沉积层数下的 CdS QDs 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列电极的几个参数: 开路电压( $V_{oc}$ ), 短路光电流密度( $J_{sc}$ ), 填充因子( $FF$ )以及电池效率( $\eta$ )。可以看出, 其中 S-CBD 为 7 层的时候光电性能最为优越。相对于单纯的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列, CdS QDs 敏化(7 层)之后的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列开路电压和光电流密度都有所增加, 开路电压由原来的 1.0 mV 增大到了 1.1 mV, 而短路光电流密度由原来的 0.14 mA·cm<sup>-2</sup> 增加到了 2.49 mA·cm<sup>-2</sup>, 是敏化前的 18 倍高, 此时的最大电池效率为 1.91%。敏化前后的光电化学特性的比较表明, 使用 CdS QDs 敏化的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列在光电化学方面的优越性。非常明显, 性能的提高归功于 CdS QDs 的敏化。

图 6 为 CdS QDs 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列及其能带关系图。可以看到, TiO<sub>2</sub> 纳米棒和 CdS QDs 之间形成了异质结。CdS 的导带位置比 TiO<sub>2</sub> 导带位置稍高, CdS QDs 中的电子受到高能量的光子的激发后会从价带跃迁到导带, 进而会跃迁到稍低的 TiO<sub>2</sub> 的导上去来降低它自身的能量, 这样电子和空穴就会迅速分离, 空穴继续留在 CdS 中, 而电子会沿着外电路流向对电极。

表 2 不同沉积层数下的 CdS QDs 敏化 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列电极的各项参数

Table 2 Parameter of various TiO<sub>2</sub> nanorod electrode after introduction of different cycles of the S-CBD process for the incorporation of CdS

Electrode	$J_{sc}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{oc}/\text{V}$	$FF$	$\eta/\%$
0 cycle	0.14	1.00	0.68	0.10
1 cycle	1.09	1.04	0.71	0.80
3 cycles	1.93	1.05	0.60	1.27
5 cycles	2.15	1.04	0.66	1.48
7 cycles	2.49	1.10	0.70	1.91
9 cycles	2.52	1.04	0.69	1.80
11 cycles	2.01	1.06	0.63	1.35

Note:  $J_{sc}$ —Short-circuit photocurrent density;  $V_{oc}$ —Open circuit voltage;  $FF$ —Fill factor;  $\eta$ —Cell efficiency.

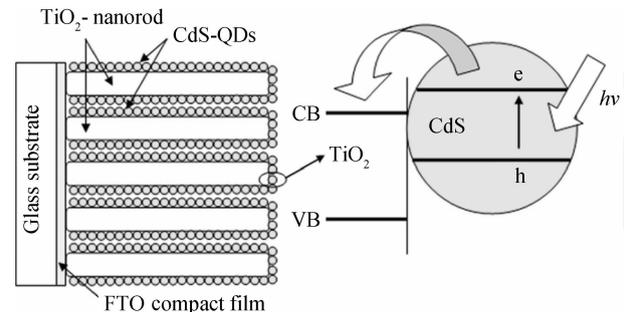


图 6 CdS/TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列及其能带关系图

Fig. 6 Schematic diagram of the nanostructure of CdS/TiO<sub>2</sub> nanorod array electrode and charge-transfer processes between CdS and TiO<sub>2</sub>

### 3 结论

(1) 使用连续化学水浴沉积(S-CBD)法能够成功的在 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列表面沉积 CdS 量子点(QDs), 并且能够通过重复沉积层数来增加 CdS QDs 的厚度。沉积的 CdS QDs 为六角晶相, 尺寸大约为 5~7 nm。

(2) 在经过 CdS QDs 敏化之后, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的光吸收性能得到了明显的增强, 不仅在紫外光区对光有很好的吸收, 对波长在 550 nm 以内的可见光都有很好的吸收。

(3) 在经过 CdS QDs 敏化之后, TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列的电流-电压特性得到了很大的提高。随着 S-CBD 层数的增加, 光电流和电池转化效率均是先增大再减小, 其中, 在 S-CBD 为 9 层的时候光电流最

大, 为 2.52 mA, 而在 S-CBD 为 7 层的时候, 电池的效率最高, 为 1.91%, 分别比 CdS QDs 敏化前的 TiO<sub>2</sub> 纳米棒阵列增加了 17 倍和 18 倍。

### 参考文献:

- [1] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A, et al. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena [J]. *Surface Science Reports*, 2008, 63: 515-519.
- [2] Lu Y H, Xu B, Zhang A H, et al. Hexagonal TiO<sub>2</sub> for photoelectrochemical applications [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 18042-18045.
- [3] Iorio Y D, Rodriguez H B, Roman E S, et al. Photoelectrochemical behavior of alizarin modified TiO<sub>2</sub> films [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 11515-11521.
- [4] Damrongsiri S, Tongcumpou C. Heteronanostructure of Ag nanoparticle on titanate nanowire membrane with enhanced photocatalytic properties [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 178 (15): 1109-1114.
- [5] Feng X, Shankar K, Varghese O K, et al. Vertically aligned single crystal TiO<sub>2</sub> nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: Synthesis details and application [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(11): 3781-3786.
- [6] Wang G, Wang H, Ling Y, et al. Hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting [J]. *Nano Lett*, 2011, 11(7): 3026-3033.
- [7] Gao X F, Li H B, Sun W T, et al. CdTe quantum dots-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrodes [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(18): 7531-7535.
- [8] Cheng S, Fu W, Yang H, et al. Photoelectrochemical performance of multiple semiconductors (CdS/CdSe/ZnS) cosensitized TiO<sub>2</sub> photoelectrodes [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116(3): 2615-2621.
- [9] Salant A, Shalom M, Tachan Z, et al. Quantum rod-sensitized solar cell: Nanocrystal shape effect on the photovoltaic properties [J]. *Nano Lett*, 2012, 12(4): 2095-2100.
- [10] Sun W T, Yu Y, Pan H Y, et al. CdS quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube-array photoelectrodes [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(4): 1124-1125.
- [11] Jia H, Xu H, Tang Y, et al. TiO<sub>2</sub>@CdS core-shell nanorods films: Fabrication and dramatically enhanced photoelectrochemical properties [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(3): 354-360.
- [12] Cao Chunlan, Hua Chenguo. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>/CdS core-shell nanorod arrays and their photoelectrochemical property [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 523: 139-145.
- [13] Yu W W, Peng X G. Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents: Tunable reactivity of monomers [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 2368-2371.
- [14] Jin-nouchi Y, Naya S, Tada H. Quantum-dot-sensitized solar cell using a photoanode prepared by in situ photodeposition of CdS on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(39): 16837-16842.
- [15] Bang J H, Kamat P V. Solar cells by design: Photoelectrochemistry of TiO<sub>2</sub> nanorod arrays decorated with CdSe [J]. *Adv Funct Mater*, 2010, 20(12): 1970-1976.