材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022121901

核-壳结构ZnO@CuO光阳极的制备及其光电性能研究

王　贺[1]，王　航[1]，李丽华[1]，金福熙[1,2]，黄金亮[1*]

（1. 河南科技大学 材料科学与工程学院，河南 洛阳 471000；2. 全北国立大学 氢和燃料电池研究中心，全北 561-756）

摘　要： ZnO是钙钛矿太阳电池(PSCs)电子传输层(ETL)的优良材料，但ZnO与钙钛矿吸收层界面有很大的热不稳定性，从而导致该界面严重的电荷复合。文章采用水热法在FTO导电玻璃上制备出具有良好取向性的ZnO纳米棒阵列(NAs)。通过调控电化学沉积时间，在ZnO NAs上沉积一层CuO纳米颗粒，获得ZnO@CuO纳米复合材料薄膜。利用场发射扫描电镜(FESEM)、X射线衍射(XRD)对复合薄膜的形貌和物相进行了观察和分析。通过紫外-可见光漫反射(UV-Vis DRS)和瞬态荧光光谱(PL)对其光学性能进行了测定。结果表明，制备的ZnO NAs阵列均匀且垂直度较好，直径约为120 nm；通过电化学沉积CuO纳米颗粒(尺寸为34～44 nm)后，复合薄膜的可见光吸收能力增强，载流子分离效率提高；在电化学沉积时间为40 s时，所得到的ZnO@CuO NAs的光电流密度最高，约为ZnO NAs的3.37倍，表现出良好的光电转换性能。

关键词： ZnO纳米棒；CuO；核-壳；电子传输层；电化学沉积

中图分类号： TN304；TM914.4　**文章编号：** 1001－5868(2023)02－0245－06

Preparation and Photoelectric Properties of Core-Shell ZnO@CuO Photoanode

WANG He[1], WANG Hang[1], LI Lihua[1], Kim Bokhee[1,2], HUANG Jinliang[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, CHN; 2. Hydrogen and Fuel Cell Research Center, Chonbuk National University, Chonbuk 561-756, South Korea)

Abstract: ZnO is an excellent material for the electron transport layer (ETL) of perovskite solar cells (PSCs), but the interface between ZnO and perovskite absorption layer has great thermal instability, resulting in serious charge recombination at the interface. In this paper, ZnO nanorod arrays (NAs) with good orientation were prepared on FTO conductive glass by hydrothermal method. By adjusting the electrodeposition time, a layer of CuO nanoparticles was electrodeposited on ZnO NAs, and ZnO@CuO nanocomposite films were obtained. The morphology and phase of the composite films were observed and analyzed by field emission scanning electron microscope (FESEM) and X-ray diffraction (XRD). The optical properties were measured by UV-visible diffuse reflectance (UV-vis DRS) and transient fluorescence spectroscopy (PL). The results show that ZnO NAs is uniform with good perpendicularity, and the diameter is about 120 nm. After electrodeposition of CuO nanoparticles (size between 34 nm and 44 nm), the visible light absorption capacity of the composite film is enhanced, and the carrier separation efficiency is improved. When the electrodeposition time is 40 s, ZnO@CuO NAs have the largest photocurrent density which is about 3.37 times that of ZnO NAs, showing good photoelectric conversion performance.

Key words: ZnO nanorods; CuO; core-shell; electron transport layer; electrodeposition

收稿日期：2022－12－19.

基金项目：“千人计划”外专项目(GDW2017410125).

* **通信作者：**黄金亮　**E-mail:** huangjl@haust.edu.cn

0 引言

为了减少对传统能源的依赖，近几十年利用太阳电池将太阳能转换为电能成为了研究热点。其中，有机-无机杂化钙钛矿材料具有带隙适中、吸光系数好、载流子扩散距离长等特点，加上其电池制备成本低、制备工艺简单、潜在的光电转换效率高等优点而备受关注[1-2]。电子传输层(ETL)作为钙钛矿太阳电池(PSCs)的重要组成部分，其主要的功能为：①收集和传输光生电子；②抑制载流子的复合。其中，ETL 的形貌、结构、物理和化学性质与电荷的输送特性密切相关，最终亦会对 PSCs 的性能产生重要的影响[3]。

ZnO 是一种直接带隙半导体，带隙为 3.2 eV，具有较高的电子迁移率(200～300 $cm^2 \cdot V \cdot s^{-1}$)和电子扩散系数($1.7\times10^{-4}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$)，同时还拥有无需高温烧结和易于制备成大面积薄膜等优点，是 ETL 的优良材料[4]。但是，ZnO 的化学性质不稳定，与钙钛矿吸收层的界面问题严重影响光伏器件的性能[5-6]。这是因为电荷的产生、分离、收集和重组主要发生在界面处。为了解决这一问题，常采用控制微观结构、掺杂和表面改性[7-8]等手段对其性能进行改进与提升。

张晨等[9]通过水热法制备 ZnO NAs 作为 ETL，系统研究了工艺条件对 ZnO NAs 的形貌及结晶性能的调控规律，分析其微观生长机理，探讨出制备 ZnO NAs 的实验条件；Saboor 等[10]采用水热法合成了掺杂不同浓度 Ag 和 Nd 的 ZnO NAs，发现在纳米棒中 Ag 和 Nd 的含量对 ZnO 的性能有显著的影响：随着 Ag 和 Nd 掺杂浓度达到一定量时，ZnO NAs 的导电性提高，带隙显著减小，从而提高了太阳电池对可见光的光吸收；Zhang 等[11]通过化学气相沉积合成了 ZnO@TiO_2 核壳 NAs 阵列，与纯 ZnO NAs 相比，TiO_2 的加入，有效减少了电子-空穴的重新组合，并且增强了电极的化学稳定性。由此可以看出，通过添加一层钝化层或者缓冲层不仅可以提高 ZnO 的稳定性，还可以达到与掺杂相似的效果：提高材料的光吸收性能。综合近几年的研究，大多数引入的钝化层或缓冲层都是以 n 型半导体为主，像 TiO_2[12]，SnO_2[13]，WO_3[14]，$ZnTiO_3$[15]等。不可否认，这些 n 型半导体的确保护了 ZnO 免受侵蚀，但也存在一个共同问题，这些 n 型半导体带隙都比较宽，对 ZnO 光吸收性能调控并不明显。

本文采用水热法在 FTO 导电玻璃上制备出排列取向良好的 ZnO NAs。基于化学性质稳定、可见光的吸收性、且与钙钛矿光吸收层之间能级匹配良好等考虑，选用带隙窄(1.85 eV)的 p 型半导体 CuO[16]。通过电化学沉积法构建 ZnO@CuO 核壳 NAs，测定分析了其光学和光电化学性能，以期为钙钛矿太阳电池电子传输层的制备提供新的途径。

1 实验

1.1 实验试剂

实验所用材料包括：乙二醇甲醚($C_3H_8O_2$)、二水合醋酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)、乙醇胺($C_2H_7NO$)、六水合硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$)、乳酸($C_3H_6O_3$)、五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)和氢氧化钠(NaOH)。玻璃选用的是 FTO 导电玻璃，其他溶剂和化学药品都是从商业供应商购买。制备过程如图 1 所示。

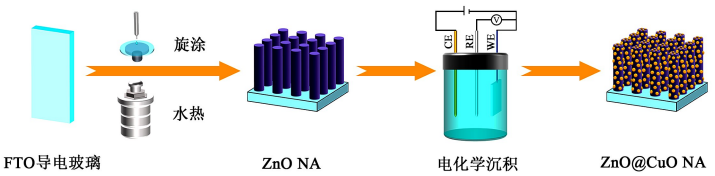


图 1 ZnO@CuO 核壳 NAs 制备过程示意图

1.2 ZnO NAs 的制备

依次用丙酮、无水乙醇、去离子水对 FTO 导电玻璃(50 mm×20 mm×2 mm)进行超声清洗，之后进行干燥。采用溶胶-凝胶的方法，将 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 溶于 $C_3H_8O_2$(0.5 M)中，搅拌均匀后逐滴滴加 C_2H_7NO 至溶液澄清。之后，在 70 ℃水浴锅中搅拌 2 h，取出后，静置 2 天备用。

采用旋涂工艺在 FTO 导电玻璃上进行旋涂，转速设置为 2 000 r/min。旋涂后 130 ℃保温 10 min，重复上述步骤 4 次。之后在 450 ℃空气中退火 30 min，得到致密的 ZnO 籽晶层，作为 ZnO NAs 生长的基底。最后，配置 0.1 M 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $C_6H_{12}N_4$ 生长液。在 95 ℃水热反应 5 h，450 ℃退火 30 min 后得到取向性极好的 ZnO NAs。

1.3　ZnO@CuO 核壳 NAs 的制备

首先，配置 0.48 M 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 水溶液，慢慢滴入 14 ml $C_3H_6O_3$，搅拌 30 min。之后用 10 M 的 NaOH 水溶液调 pH 至 10，搅拌 1 h，留作电解液使用。然后，利用电化学工作站进行电化学沉积，设置一个－0.5 V 的负压，使 Cu^{2+} 还原在 ZnO NAs 表面，成为 Cu_2O。最后，用乙醇、去离子水依次冲洗样品，60 ℃保温 30 min，400 ℃退火 2 h，最终得到 ZnO@CuO 核壳 NAs。

1.4　样品表征

采用 X-射线衍射仪（XRD，D8 Advance 型，Cu 靶，Kα，λ＝0.154 18 nm）分析样品的物相组成；采用场发射扫描电子显微镜（FESEM，JSM-7800F 型）分析样品的微观形貌，并用能谱仪（EDS）分析样品的微区元素种类与含量；用紫外可见分光光度计（UV-Vis，UV-2600 型）和荧光分光光度计（FLS1000 型，爱丁堡）测定样品的光学性质；以氙灯模拟太阳光照，使用电化学工作站（CHI760E 型，Pt 为对电极（CE），Ag/AgCl 为参比电极（RE））对样品进行电化学测试。

2　结果与讨论

2.1　X-射线衍射（XRD）表征

ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 XRD 图谱如图 2 所示。图 2 中 ZnO 谱线上 2θ＝31.771°，34.419°，56.600°和 62.856°处的衍射峰对应六边纤锌矿 ZnO（JCPDS 卡片 No. 89-7102）的（100），（002），（110），（103）晶面。其中 ZnO（002）晶面对应的衍射峰强度很高，表明制备的 ZnO NAs 沿 c 轴结晶度好，且与衬底的垂直度较高，具有高度定向性。当沉积时间为 10 s 时，开始出现 CuO 的衍射峰，而随着沉积时间的继续增加，CuO 的衍射峰强度呈现出慢慢增强的趋势。通过与标准卡片（JCPDS 卡片 No. 78-0428）对比可知，2θ＝36.636°的衍射峰对应 CuO 的（111）晶面。因此，XRD 结果表明，CuO 成功包覆在 ZnO NAs 上。

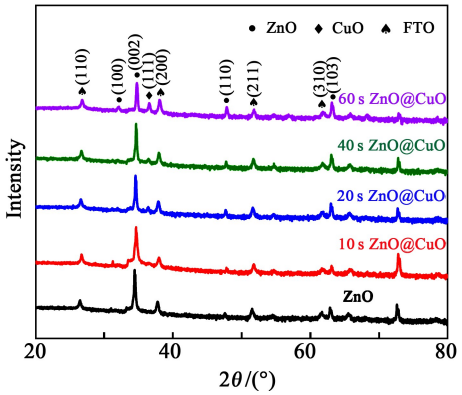


图 2　ZnO NAs 和不同沉积时间下 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 XRD 图谱

2.2　ZnO@CuO 核壳 NAs 的微观形貌和能谱分析

ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 FESEM 截面图和平面图如图 3(a)、(d)和 3(b)、(e)所示，从图中可以看出，在 FTO 衬底上得到了致密均匀的、垂直排列较好的六方纤锌矿结构 ZnO NAs，并且在 ZnO NAs 的侧面和顶端都沉积上 CuO 纳米颗粒。其中，ZnO 籽晶层薄膜的厚度约为 0.13 μm；ZnO NAs 的长度约为 1.44 μm，直径约为 120 nm；电化学沉积的 CuO 颗粒尺寸在 34～44 nm 之间。此外，电化学沉积 CuO 纳米颗粒后，纳米棒表面有明显的变化：一是对 ZnO NAs 表面改性，改变其粗糙度；二是 CuO 纳米颗粒的沉积使纳米棒的表面积增加。表面粗糙度的改变和增大的比表面积，可以提高钙钛矿的吸附能力，从而提高器件性能[17]。图 3(c)、(f)分别为其各自的 EDS 能谱图，从图中可以看出电化学沉积后的纳米棒由 O、Zn 和 Cu（其中 Sn 为 FTO 导电玻璃元素）这种三种元素组成。因此，FESEM 和 EDS 结果表明：①所制备的纳米棒阵列排列均匀且垂直度较好；②CuO 纳米颗粒成功包覆在 ZnO NAs 上。

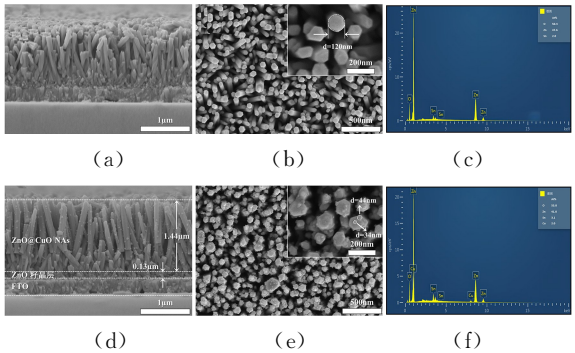


图 3　ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 FESEM 截面图((a)、(d))和平面图((b)、(e))，以及对应的 EDS 能谱((c)、(f))

2.3　光致发光（PL）光谱

利用 PL 光谱研究了响应范围为 380～800 nm 的 ZnO@CuO 核壳 NAs 的电荷分离和转移行为，测定结果如图 4 所示。从图中可以看出，在 500～800 nm 波长范围内是可见光发光峰，且在 639 nm 处附近光强度最大。ZnO NAs 在此区域形成的发

光峰与深能级的晶格缺陷(氧空位或锌间隙)或浅受主能级的电子-空穴复合有关[18]。与 ZnO NAs 相比,电沉积 CuO 后,发光峰强度降低,但其降低幅度随电沉积时间不同而不同。在沉积时间不超过 40 s 时,ZnO@CuO 核壳 NAs 的发光峰强度随着 CuO 含量的增加而降低。这是因为 CuO 的加入,一方面形成了肖特基势垒,受光照后在空间电荷区建立内置电场,有效阻碍了电子和空穴的复合[19];另一方面是因为 CuO 表面局域激子的作用[20],CuO 壳层引入的局域态阻止了电子与空穴的非辐射复合。而随着沉积时间的继续增加,其发光强度又显示出增强的趋势,这是因为 CuO 属于 p 型半导体,过多的 CuO 颗粒负载在 ZnO NAs 上,增加了两者的接触面积,使 p-n 结界面的空间电荷区增多,从而打破了原有的内置电场平衡,导致电子与空穴的重新复合。以上结果表明,当 CuO 的沉积时间为 40 s 时,可以有效地减少电子-空穴的复合,从而更加有利于电荷转移。

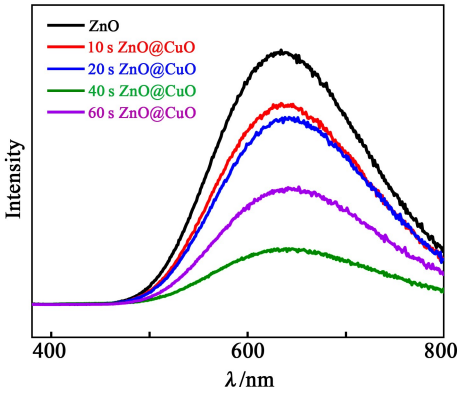


图 4 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的 PL 光谱

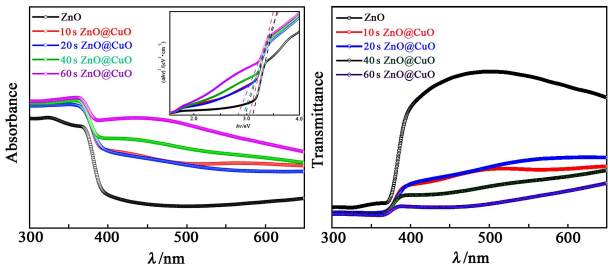
2.4 紫外-可见光谱(UV-vis)分析

ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的紫外-可见吸收光谱如图 5(a)所示。ZnO NAs 在紫外波长的吸光度可能是由于其宽的带隙,而随着沉积时间的增加,ZnO@CuO 核壳 NAs 在可见光区域的吸收光谱变宽,吸收强度逐渐增强。这主要是因为 ZnO 和 CuO 之间形成了异质结,这种异质结构随着 CuO 含量的增加,不仅提高了对紫外光的吸收强度,而且对可见光的吸收性也逐渐变好。图 5(a)副图为样品的光学带隙图谱,由于 ZnO 和 CuO 都是直接带隙半导体,其吸收系数和激发的能量满足以下关系:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{1}$$

式中,α 为吸光系数,h 为普朗克常数,ν 为频率,A 为常数,E_g 为半导体禁带宽度。从图中可以看出,随着 CuO 含量的增加,ZnO@CuO 核壳 NAs 的光学带隙逐渐减小,这主要是由量子尺寸效应引起的。

图 5(b)是 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的光透射光谱。从图中可以看出 ZnO NAs 在可见光区域透光性较好(400 nm 以后),而沉积 CuO 纳米颗粒后,增加了对可见光的吸收,这会使材料光响应范围更大。以上结果表明,在 ZnO NAs 上沉积一层 CuO 纳米颗粒,可以降低材料的光学带隙,并且提高紫外光和可见光的吸收性,而过量的 CuO 颗粒则会影响材料的透明性。



(a) 光吸收光谱 (b) 光透射光谱

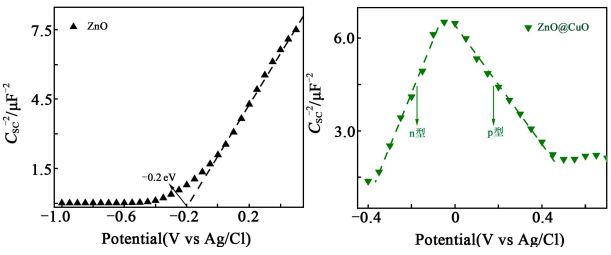
图 5 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的吸收谱和透射谱

2.5 ZnO@CuO 核壳 NAs 的光电化学性能

通过 Mott-Schottky(莫特-肖特基)测试研究了半导体材料的性质。从图 6 中可以得到半导体类型、平带电位和载流子浓度。在图 6(a)中,ZnO 是 n 型半导体,且平带电位为 −0.2 eV;图 6(b)则说明通过电化学沉积所形成的异质结为 p-n 结。对 n 型半导体来说,其电容值与外加电位有以下关系[21]:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 q N_D}\left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q}\right) \tag{2}$$

其中,C_{SC} 为单位面积半导体电极的电容,E_{fb} 为平带电位,E 为电极电位,ε 为半导体的相对介电常数,ε_0 为真空介电常数,k 为玻尔兹曼常数,T 为热力学温度;q 为电荷电量。在室温条件下,$\frac{kT}{q}$ 的值很小,可以忽略不记。因此所作切线与 X 轴的截距



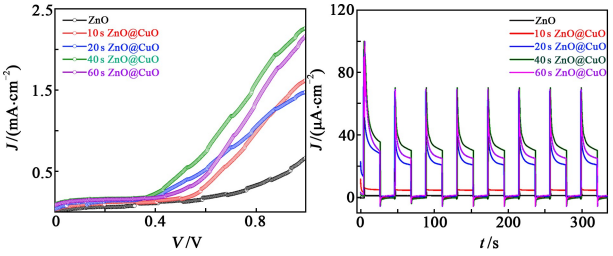
(a) ZnO NAs (b) 沉积时间为 40 s 时

图 6 ZnO NAs 和沉积时间为 40 s 时 ZnO@CuO 核壳 NAs 的莫特-肖特基曲线

即为样品的平带电位，而通过切线的斜率可以计算得出样品的载流子浓度。

然后对 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 进行动态电位线性扫描，研究了外加电位对光电流响应的影响。如图 7(a)所示，在 0.4～1 V vs. SCE 范围内，光电流密度随着外加电位的升高而迅速增大。与 ZnO NAs 相比，ZnO@CuO 核壳 NAs 光电流密度增加较为迅速。在沉积时间为 40 s 时，1 V vs. SCE 下，ZnO@CuO 核壳 NAs 光电流密度(2.26 mA·cm^{-2})约是 ZnO NAs(0.67 mA·cm^{-2})光电流密度的 3.37 倍。而随着沉积时间的继续增加，尽管材料的光吸收性变好，但光电流密度反而减小。这主要是因为电子与空穴发生了复合所致，与 PL 测试结果一致。

图 7(b)是 ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 在 0.5 M Na_2SO_4 溶液，0 V 偏压的光电流响应，且样品有效面积为 1 cm×0.8 cm。从图中可以看出，电流既有阳极光电流，又有阴极光电流。这是因为 ZnO 和 CuO 的所属半导体类型不同：ZnO 是 n 型半导体，电子是多数载流子；CuO 是 p 型半导体，空穴是多数载流子。因此，会呈现出不同的光电流信号。另一方面，沉积 CuO 颗粒越多，光电流也在不断增加。当沉积时间为 40 s 时，光电流从 1.2 μA·cm^{-2}(ZnO NAs)增加至 30.07 μA·cm^{-2}，显著提高了约 25 倍。这是 ZnO 和 CuO 之间形成 p-n 异质结一个有力的说明，这种结构使样品的光吸收增强，并有效分离了电子和空穴。此外，光电流的产生经历了三个过程：①光电流急剧上升达到峰值；②光电流迅速下降；③光电流达到稳定。这里认为是与光生电子、电子-空穴复合以及电子-空穴的生成与复合达到平衡有关。



(a) 伏安图(LSV)　　(b) 瞬态光电流

图 7　ZnO NAs 和 ZnO@CuO 核壳 NAs 的伏安图和光电流响应

3　结论

采用水热法制备出高定向度且呈垂直排列的 ZnO NAs，通过电化学沉积将 CuO 纳米颗粒包裹在 ZnO NAs 表面，形成 ZnO@CuO 核壳 NAs 结构。与 ZnO NAs 相比，ZnO@CuO 核壳 NAs 的带隙明显变小，这使材料获得更好的光捕获能力；适量 CuO 颗粒的负载可以有效地分离电子与空穴，使材料的光电流密度显著增加。在沉积时间为 40 s 时，1 V vs. SCE 下，ZnO@CuO 核壳 NAs 的光电流密度是 ZnO NAs 的 3.37 倍。这种独特的异质结构一方面提高了材料对紫外光和部分可见光的光吸收，另一方面又优化了电子传输通道，使材料表现出良好的光电转换特性，在太阳能电池光阳极中具有良好的应用前景。

参考文献：

[1] 杨志春，吴　狄，剡晓波，等. 大面积钙钛矿薄膜制备技术的研究进展[J]. 材料导报，2021，35(1)：46-57.
Yang Zhichun，Wu Di，Yan Xiaobo，et al. Research progresses on the preparation technologies towards large-area perovskite thin films[J]. Materials Review，2021，35(1)：46-57.

[2] Kim J Y，Lee J W，Jung H S，et al. High-efficiency perovskite solar cells[J]. Chemical Rev.，2020，120(15)：7867-7918.

[3] Pan H，Zhao X J，Gong X，et al. Advances in design engineering and merits of electron transporting layers in perovskite solar cells[J]. Materials Horizons，2020，7(9)：2276-2291.

[4] Luo J，Wang Y X，Zhang Q F. Progress in perovskite solar cells based on ZnO nanostructures[J]. Solar Energy，2018，163：289-306.

[5] Min H，Lee D，Kim J，et al. Perovskite solar cells with atomically coherent interlayers on SnO_2 electrodes[J]. Nature，2021，598(7881)：444-450.

[6] Ono L K，Liu S Z，Qi Y B，et al. Reducing detrimental defects for high-performance metal halide perovskite solar cells[J]. Angewandte Chemie，2020，59(17)：6676-6698.

[7] Mcgott D L，Muzzillo C P，Perkins C L，et al. 3D/2D passivation as a secret to success for polycrystalline thin-film solar cells[J]. Joule，2021，5(5)：1057-1073.

[8] Tan H R，Jain A，Voznyy O，et al. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation[J]. Science，2017，355：722-726.

[9] 张　晨，张海玉，郝会颖，等. 氧化锌纳米棒形貌控制及其在钙钛矿太阳能电池中作为电子传输层的应用[J]. 物理学报，2020，69(17)：378-387.
Zhang Chen，Zhang Haiyu，Hao Huiying，et al. Morphology control of zinc oxide nanorods and its application as an electron transport layer in perovskite solar cells[J]. Acta Physica Sinica，2020，69(17)：378-387.

[10] Saboor A，Shah S M，Hussain H. Band gap tuning and

applications of ZnO nanorods in hybrid solar cell: Ag-doped verses Nd-doped ZnO nanorods[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 93: 215-225.

[11] Zhang Q, Hou S W, Li C Y. Titanium dioxide-coated zinc oxide nanorods as an efficient photoelectrode in dye-sensitized solar cells[J]. Nanomaterials, 2020, 10(8): 1598.

[12] Zhong M, Chai L, Wang Y J. Core-shell structure of ZnO@TiO_2 nanorod arrays as electron transport layer for perovskite solar cell with enhanced efficiency and stability[J]. Appl. Surface Science, 2019, 464: 301-310.

[13] Song J X, Zheng E Q, Wang X F, et al. Low-temperature-processed ZnO-SnO_2 nanocomposite for efficient planar perovskite solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144: 623-630.

[14] Tsarev S, Troshin P A. Surface modification of ZnO electron transport layer with thermally evaporated WO_3 for stable perovskite solar cells[J]. Synthetic Metals, 2020, 269: 116547.

[15] He D C, Fu Q M, Ma Z B, et al. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO/zinc titanate core-shell nanorod arrays[J]. Mater. Res. Express, 2018, 5(2): 025006.

[16] Singh R, Singh P K, Bhattacharya B, et al. Review of current progress in inorganic hole-transport materials for perovskite solar cells[J]. Appl. Mater. Today, 2019, 14: 175-200.

[17] Kwangbae K, Ohsung S. Properties of urea added perovskite solar cells according to ZrO_2 electronic transport layer thicknesses [J]. J. of Korean Institute of Metal and Materials, 2021, 59(1): 67-72.

[18] 罗凯怡, 袁 欢, 刘禹彤, 等. Ag沉积的ZnO:Cu纳米颗粒的制备及高效光催化研究[J]. 材料导报, 2020, 34(4): 13-19.
Luo Kaiyi, Yuan Huan, Liu Yutong, et al. Synthesis of Ag deposited ZnO : Cu nanoparticles and study of their high photocatalytic performance[J]. Materials Reports, 2020, 34(4): 13-19.

[19] Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J J, et al. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag [J]. Appl. Catalysis B: Environmental, 2018, 225: 197-206.

[20] Fu Q M, Peng J L, Yao Z C, et al. Highly sensitive ultraviolet photodetectors based on ZnO/SnO_2 core-shell nanorod arrays [J]. Appl. Surface Science, 2020, 527: 146923.1-146923.7.

[21] 崔晓莉. 半导体电极的平带电位[J]. 化学通报, 2017, 80(12): 1160-1170.
Cui Xiaoli. Flat band potential of semiconductor electrode[J]. Chemistry, 2017, 80(12): 1160-1170.

作者简介:

王 贺(1999—),男,硕士生,从事新能源材料方面研究;

黄金亮(1963—),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为新能源材料、先进功能陶瓷和非晶微晶合金。