

MoS₂ 修饰 TiO₂ 纳米管阵列光电化学性能研究

于 濂 清¹, 黄 承 兴¹, 张 亚 萍¹, 董 开 拓¹, 郝 兰 众¹

(中国石油大学(华东) 理学院, 青岛 266580)

摘 要: 通过阳极氧化法在乙二醇电解液中制备 TiO₂ 纳米管阵列, 以钼酸钠和硫脲作为钼源和硫源, 并添加半胱氨酸为辅助剂, 水热法制备纳米花状二硫化钼修饰的 TiO₂ 纳米管阵列。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪和拉曼光谱对复合材料的晶型、形貌、物相等进行分析, 通过电化学工作站测试复合材料的线性扫描伏安曲线、电化学阻抗谱和莫特-肖特基曲线。结果表明: MoS₂/TiO₂ 复合材料形貌比较规整均匀, MoS₂ 纳米花尺寸约为 200 nm; MoS₂ 与 TiO₂ 复合有利于形成异质结, 促进光生电子和空穴的分离; 当钼酸钠浓度为 0.8 mmol/L 时制备的复合材料光化学能转化率为纯氧化钛的 2.89 倍, 达到了 1.65%, 而且复合材料的电荷转移电阻降低了约 50%, 光生载流子浓度提高了 24 倍, 达到了 $3.38 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, 具有非常优异的光电化学性能。

关 键 词: 阳极氧化; TiO₂ 纳米管阵列; 二硫化钼; 水热法

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Photoelectrochemical Properties of MoS₂ Modified TiO₂ Nanotube Arrays

YU Lian-Qing¹, HUANG Cheng-Xing¹, ZHANG Ya-Ping¹, DONG Kai-Tuo¹, HAO Lan-Zhong¹

(College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Well aligned TiO₂ nanotube arrays were grown by anodization method on Ti foils in ethylene glycol electrolyte. Flowers-like molybdenum disulfide composed with nanoflakes was synthesized by hydrothermal process on TiO₂ nanotube arrays, using sodium molybdate, thiourea and L-Cysteine as reactants. The obtained samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) equipped with energy dispersive X-ray detector. Linear sweeps voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky plots of samples were analyzed by electrochemical workstation. The results showed that a flowers-like MoS₂ with diameter of *c.a.* 200 nm was synthesized, forming a heterojunction between TiO₂ nanotube arrays and MoS₂, which can effectively promote the separation of photogenerated charges, reduce the electron-hole recombination. Optimum concentration of sodium molybdate was obtained at 0.8 mmol/L, its corresponding photoconversion efficiency reached 1.65%, which was 2.89 times as high as that of pure TiO₂, and the charge transfer resistance decreased approximately 50%. The MoS₂/TiO₂ composite exhibited high carrier density of $3.38 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, which was about 24 times higher than that of pure TiO₂ nanotube arrays.

Key words: anodization; TiO₂ nanotube arrays; molybdenum disulfide; hydrothermal method

半导体 TiO₂ 功能材料具有优异的光催化、紫外屏蔽和物理化学性质稳定等特点, 广泛应用于介电材料、

收稿日期: 2016-03-01; 收到修改稿日期: 2016-06-13

基金项目: 国家自然科学基金(21476262); 青岛市科技发展计划(14-2-4-108-jch); 中央高校基本科研业务费(15CX05032A, 14CX05038A)

National Natural Science Foundation of China (21476262); Technology Project of Qingdao (14-2-4-108-jch); Fundamental Research Funds for the Central Universities (15CX05032A, 14CX05038A)

作者简介: 于濂清(1979-), 男, 博士, 教授. E-mail: iyy2000@163.com

传感器、染料敏化太阳能电池和光解水制氢等领域^[1-3]。高度有序 TiO_2 纳米阵列具有独特的电子传输通道,可减少缺陷对光生电子的捕获,有效提高 TiO_2 的光电化学性能^[3-4]。2001 年,Grimes 等^[5]通过阳极氧化在氢氟酸电解液中成功制备了 TiO_2 纳米管阵列。Macak 等^[6]在含有 0.5% NH_4F 的丙三醇电解液中阳极氧化制得 TiO_2 纳米管阵列,其形貌比纯水性电解液制备的样品更平滑规整,纳米管长度达到 10 μm 以上。锐钛矿型 TiO_2 禁带宽度为 3.2 eV,只能吸收太阳光中约 5% 的紫外光,通过与适当的材料复合形成异质结,可有效增加 TiO_2 对光的吸收。Yu 等^[3]采用纳米银颗粒修饰 TiO_2 纳米线阵列,能显著提高其光电化学性能以及探测 H_2O_2 的灵敏度。Xiang 等^[7]通过石墨烯/ MoS_2 共修饰 TiO_2 纳米颗粒,显著提高了光催化制氢的效率。六方晶系 MoS_2 是具有各向异性类石墨烯层状结构的二维材料,层与层之间通过范德华力结合,禁带宽度为 1.2~1.8 eV^[8-9],可以吸收大范围的可见光,且具有良好的导电性能等特点^[9-12],在场效应管^[13]、太阳能电池^[14]、光催化领域^[15]和锂离子电池^[16]等方面有很好应用前景。Zhang 等^[17]研究 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2/\text{Si}$ 复合材料光电化学还原水制氢取得了很好的成果。本工作通过水热法制备 MoS_2 对 TiO_2 纳米管阵列进行改性,以便更充分利用太阳光中的可见光,提高光电化学性质。

1 实验方法

1.1 TiO_2 纳米管阵列制备

采用阳极氧化法制备 TiO_2 纳米管阵列^[18],过程如下:将 99.5% 的钛片剪裁成 1.0 cm \times 2.5 cm 大小,分别用丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗 20 min,真空干燥待用。配制 0.25% NH_4F 乙二醇溶液(96 mL 乙二醇,4 mL 去离子水)。将清洗的钛片作为阳极,工作面积为 1 cm \times 1 cm,石墨棒为阴极,固定两电极距离为 2 cm,调节直流电源稳压输出 50 V,在室温下阳极氧化 1 h,然后用乙醇和去离子水对样品冲洗干净,晾干。在管式炉中空气中以速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 450 $^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h,随炉冷却待用。

1.2 MoS_2 修饰 TiO_2 纳米管阵列制备

采用水热法制备纳米花状结构 MoS_2 ^[7],将适量的钼酸钠(0.4、0.8、1.5、3 mmol/L)和对应 2 倍摩尔比例的硫脲(0.8、1.6、3、6 mmol/L)加入到 20 mL 去离子水中,并加入适量的半胱氨酸,磁力搅拌 30 min。然后转移到 25 mL 聚四氟乙烯反应釜中,将 TiO_2 纳米管阵列样品倾斜 45 $^\circ$ 放置于反应釜中,在 200 $^\circ\text{C}$ 反应 24 h。用乙醇和去离子水清洗产物,在真空干

燥箱 60 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,样品分别标记为 0.4-MT、0.8-MT、1.5-MT、3-MT。反应机理如下:硫脲水解生成的硫化氢溶于水与钼酸钠反应,形成硫代钼酸根离子,硫代钼酸根离子在反应釜中高压分解生成二硫化钼。

1.3 形貌及晶体结构表征

用 DX-2700 X 射线衍射仪(中国丹东方圆, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418$ nm, 40 kV, 30 mA)进行物相分析;用场发射扫描电子显微镜 S-4800(日本日立公司)对复合材料形貌进行表征;采用 DXR Microscope(Thermo Fisher Scientific)进行拉曼光谱分析,光源为 532 nm 激光器。

1.4 电化学测试

使用 CHI 760E 电化学工作站(上海辰华公司)进行光电化学测试,电解液为 1 mol/L KOH 溶液,在模拟太阳光 AM1.5 条件下测试,Ag/AgCl 参比电极,铂网为对电极,交流阻抗扫描范围 0.01~10⁵ Hz。

2 结果与讨论

2.1 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合物的 XRD 和拉曼分析

$\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合物的 XRD 图谱如图 1 所示。阳极氧化法制备的 TiO_2 纳米管阵列与锐钛矿晶型(PDF#21-1272)相符合,在 $2\theta=25.28^\circ$ 、 37.76° 、 48.05° 、 53.85° 处分别出现锐钛矿 TiO_2 的(101)、(004)、(200)、(105)主要特征峰;在 $2\theta=27.44^\circ$ 出现了很弱的金红石晶相,表明制备的 TiO_2 纳米管阵列为混晶相; $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合物在 $2\theta=33.5^\circ$ 、 58.3° 处分别出现了 MoS_2 (101)和(110)晶面的特征峰,与六方相 MoS_2 (PDF#37-1492)^[19] 相匹配,并且随着钼酸钠的浓度减小, MoS_2 (101)和(110)特征峰强逐渐减弱。复合材料的 XRD 图谱中没有出现 TiS_2 或是 MoO_2 等杂质的特征峰。

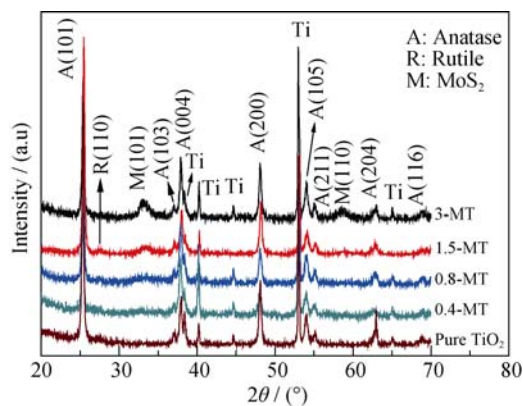


图 1 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$

MoS₂/TiO₂ 复合物的拉曼光谱如图 2 所示, 在 146.27 cm⁻¹ 出现了锐钛矿 TiO₂ 的 E_g 振动峰^[7], 223.18 cm⁻¹ 出现了金红石 TiO₂ 振动峰, 与 XRD 出现金红石的特征峰相对应。在 378.24、403.71 和 450.25 cm⁻¹ 分别出现了 MoS₂ 的 E_{2g}¹、A_{1g}¹、2LA 的振动峰^[20], 其中 E_{2g}¹ 与 A_{1g}¹ 的频差 $\Delta = 25.47$ cm⁻¹, 说明制备的 MoS₂ 为多层结构^[21]。光源 532 nm 的光子能量为 2.33 eV, 比 MoS₂ 的激发带隙能量(1.2~1.8 eV)大, 属于非共振 Raman 模式。E_{2g}¹ 为 S 原子与 Mo 原子沿层内方向振动, A_{1g}¹ 为 S 原子与 Mo 原子沿垂直于层面的层间方向振动, 2LA 纵向声子振动。

2.2 MoS₂/TiO₂ 的 SEM 分析

纯 TiO₂ 纳米管阵列表面形貌如图 3(a)所示, 样品表面比较平整, 纳米管直径约 100 nm。复合 MoS₂ 后, 0.8-MT 样品的 SEM 形貌如图 3(b)所示, 部分

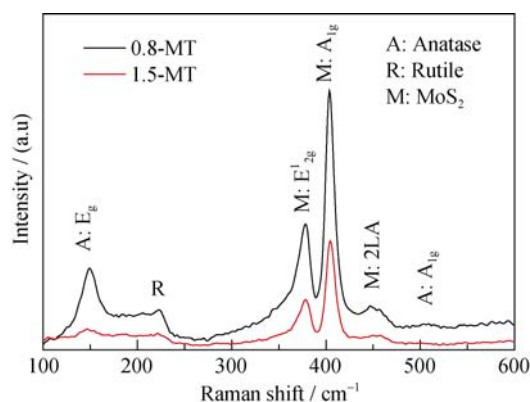


图 2 样品 0.8-MT 和 1.5-MT 拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectra of samples 0.8-MT, 1.5-MT

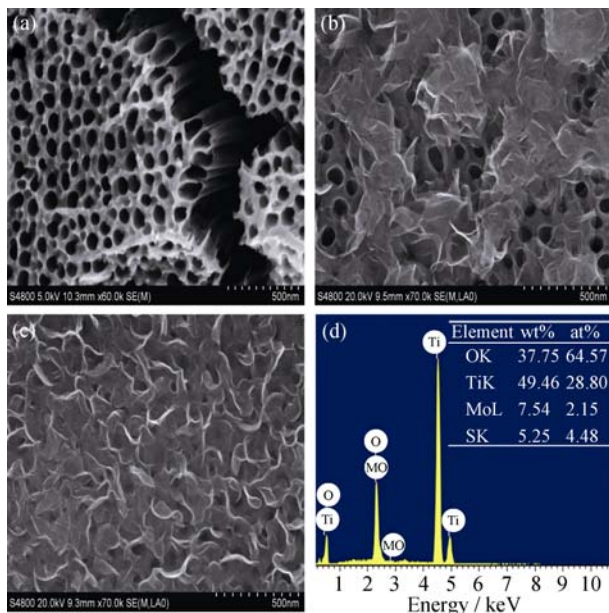


图 3 (a)纯 TiO₂, (b)样品 0.8-MT 和(c)样品 1.5-MT 的 SEM 图片, (d) 样品 0.8-MT 的 EDS 分析

Fig. 3 SEM images of (a) pure TiO₂, (b) sample 0.8-MT, and (c) sample 1.5-MT, (d) EDS analysis of sample 0.8-MT

TiO₂ 纳米管表面覆盖了片状 MoS₂, 大量片状 MoS₂ 团聚形成类似花状, 尺寸约为 200 nm, 形成原因是在水热法制备过程中添加了半胱氨酸表面活性剂, 半胱氨酸在反应中起到吸附固定模板作用, 同时作为硫源; 当钼酸钠浓度提高到 1.5 mmol/L 时, MoS₂ 全部覆盖在 TiO₂ 纳米管上面, 完全遮挡了 TiO₂ 纳米管, 如图 3(c)所示。由 EDS 分析可得 Mo 与 S 原子比为 1: 2.08, 接近 1: 2, 进一步表明制备的 MoS₂ 产物较为纯净。

2.3 光电化学性能分析

MoS₂/TiO₂ 样品线性扫描伏安曲线及光电化学能转换率如图 4 所示, 由图 4(a)可以得出, 在扫描电压-0.8~0.6 V 范围, 经过修饰 MoS₂ 的 TiO₂ 纳米管阵列样品电流密度比纯 TiO₂ 纳米管阵列的电流密度大。纯 TiO₂ 纳米管阵列在 0 V 时电流密度只有 0.387 mA/cm², 而 0.8-MT 样品在 0 V 时, 电流密度达到了 1.158 mA/cm², 为纯纳米管的 3 倍, 这主要是由于 MoS₂ 禁带宽度较小, 使得吸收光谱范围增大, 并与 TiO₂ 形成异质结, 促进了光生载流子的分离, 提高光电化学性能^[17]。纯 TiO₂ 纳米管阵列初始电位为-0.73V, MoS₂/TiO₂ 复合材料的初始电位增大, 这是由于 MoS₂ 表面有比较多的活性点, 有利于

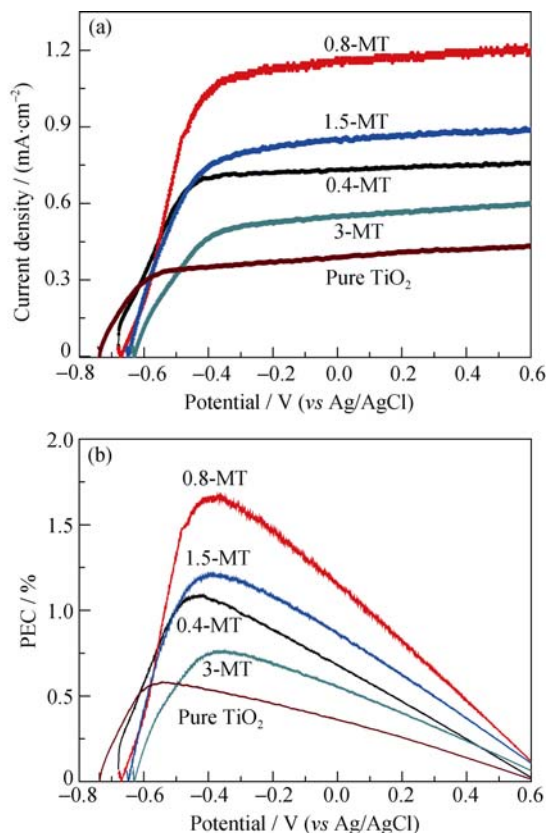


图 4 MoS₂/TiO₂ 线性扫描伏安曲线(a)和光化学能转换率(b)
Fig. 4 (a) Linear sweep voltammograms and (b) photoconversion efficiency curves of MoS₂/TiO₂

光生载流子传输和分离^[22]。图 4(b)为样品的光电化学能转化效率曲线^[4], 纯 TiO_2 纳米管阵列的转换效率在 -0.56 V 时只有 0.57% 。当复合 0.8 mmol/L 钼酸钠时, $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 光电化学能转化效率达到极大值, 在外加电压为 -0.42 V 时, 转换效率达到 1.65% , 为原来的 2.89 倍; 随着 MoS_2 复合量继续增加, 光电化学能转化效率降低, 主要是过多的 MoS_2 遮挡 TiO_2 基底, 减小了 TiO_2 有效的吸光面积, 如图 3c 所示, 基本观察不到基底 TiO_2 , 被大量的 MoS_2 覆盖, 而导致复合物光电化学性能降低。

图 5(a)所示为 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合物的电化学阻抗谱(EIS), 其中插图为 EIS 所对应的等效模拟电路 $R(\text{CR})(C(\text{RW}))$ ^[23]。在等效模拟电路中, R_b 为电解液和电极的体相电阻; C_{sc} 和 R_{sc} 分别为电解液和电极表面的钝化反应引起充电状态时的固态界面层电容和电阻; C_{dl} 和 R_{ct} 分别是双电层电容和电荷转移电阻; W 是由氧化还原对的扩散阻抗引起的 Warburg 阻抗。EIS 中的曲线半圆弧半径越小, 则电荷转移电阻 R_{ct} 就越小, 更有利于载流子的迁移, 具体的参

数值如表 1 所示。 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 电荷转移电阻 R_{ct} 均小于纯 TiO_2 的电荷转移电阻 R_{ct} , 因此 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合物样品有利于载流子的迁移, 促进电子和空穴分离而提高光电化学性能。其中 3-MT 复合材料的电荷转移电阻 R_{ct} 只有 $322.5 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$, 而纯 TiO_2 的电荷转移电阻 R_{ct} 为 $594.8 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ 。

图 5(b)为 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 莫特-肖特基曲线(M-S), 由此可以分析半导体的平带电位和有效电子浓度。半导体的有效电子浓度 N_D , 与 M-S 曲线线性部分的斜率关系^[24]:

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 m} \quad (1)$$

式中单位电荷 e 为 $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, ϵ 是样品的介电常数, 锐钛矿 TiO_2 值为 48 , 真空中介电常数 ϵ_0 为 $8.854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}^1$, m 表示 M-S 曲线线性部分斜率值。平带电势 V_{fb} 与 C_{sc} 、 N_D 有关系为^[25]:

$$C_{sc}^{-2} = \left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon e N_D} \right) \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2)$$

其中, C_{sc} 是单位表面积的消费层电容, ϵ_0 , ϵ , e 是常数, V 是施加在半导体电极上的电位(相对于参比电极), $(k_B T)/e$ 在室温下为 25.8 mV 。

通过莫特-肖特基分析得到对应的载流子浓度参数值如表 1 所示。0.8-MT 复合材料的有效电子浓度 N_D 是纯 TiO_2 的 25 倍, 达到 $3.38 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, 是因为 MoS_2 修饰于 TiO_2 纳米管阵列表面, 两种半导体能级结构有差异, 形成异质结, 能有效地促进光生电荷的分离, 降低复合机率。同时 MoS_2 是导电性较好的半导体, TiO_2 阵列表面复合 MoS_2 后, 改变了半导体与电解质溶液的界面性质, 即界面电荷转移电阻变小, 这将有利于光生载流子向电解质中转移, 有利于降低光生载流子的复合, 提高了光响应电流密度, 从而有利于光能向电能和化学能的转变^[15, 22, 26]。

3 结论

采用阳极氧化法和水热法制备出复合纳米二硫

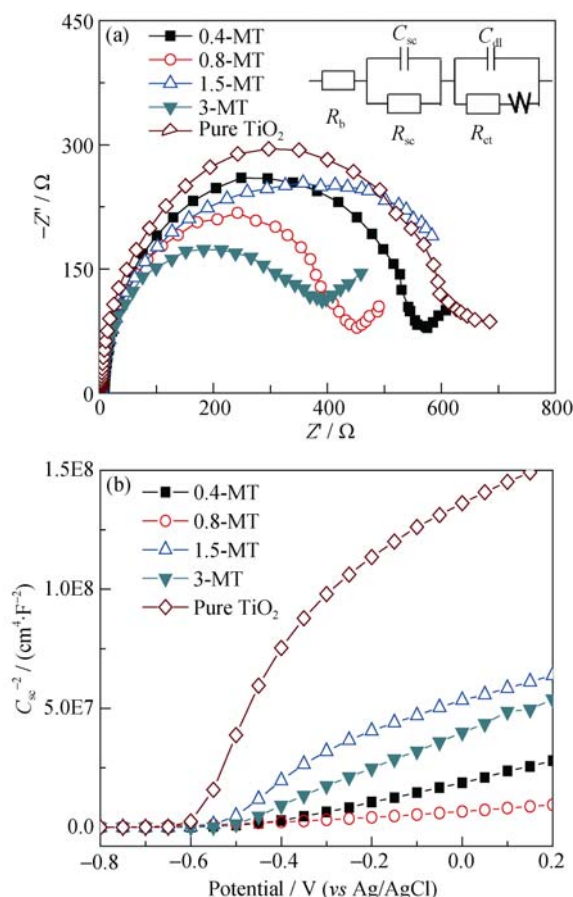


图 5 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 的电化学阻抗谱(插图为等效电路图) (a)和莫特-肖特基曲线(b)

Fig. 5 (a) Nyquist plots (Insert: equivalent circuit fitting the EIS) and (b) Mott-Schottky plots of $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$

表 1 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 复合物各物理参数值
Table 1 Physics parameters of $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$

Sample	R_{ct} $/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	V_{fb}/V (vs Ag/AgCl)	N_D $/\text{cm}^{-3}$
0.4-MT	507.6	-0.448	1.40×10^{23}
0.8-MT	407.4	-0.395	3.38×10^{23}
1.5-MT	375.6	-0.533	4.02×10^{22}
3-MT	322.5	-0.508	7.66×10^{22}
Pure TiO_2	594.8	-0.612	1.35×10^{22}

化钼的有序二氧化钛纳米管阵列, 二硫化钼提高了光谱吸收范围, 能显著降低纳米管阵列的电荷转移电阻, 提高载流子传输速度, 该异质结降低了光生电子和空穴的复合, 使复合材料的有效电子浓度达到了 $3.38 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, 为纯氧化钛的 25 倍, 在没有偏压下光响应电流密度为 1.158 mA/cm^2 , 是纯氧化钛的电流密度的 3 倍, 因此, 二硫化钼修饰二氧化钛纳米管阵列可以显著提高其光电化学性能。

参考文献:

- [1] LI H, XIA Z B, CHEN J Q, *et al.* Constructing ternary CdS/reduced graphene oxide/TiO₂ nanotube arrays hybrids for enhanced visible-light-driven photoelectrochemical and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **168-169**: 105–113.
- [2] YU L Q, ZHI Q Q, HUANG C X, *et al.* Photocatalytic properties of TiO₂ porous network film. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2015, **15(9)**: 6576–6581.
- [3] YU L Q, ZHANG Y P, ZHI Q Q, *et al.* Enhanced photoelectrochemical and sensing performance of novel TiO₂ arrays to H₂O₂ detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **211**: 111–115.
- [4] YU L Q, LIU R S, ZHANG Y P, *et al.* Photoelectrochemical property of Fe-N modified titania nanotube array films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2014, **16(5/6)**: 519–523.
- [5] GONG D, GRIMES C A, VARGHESE O K, *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, 2001, **16(12)**: 3331–3334.
- [6] MACAK J M, TSUCHIYA H, GHICOV A, *et al.* TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2007, **11(1/2)**: 3–18.
- [7] XIANG Q J, YU J, JARONIEC M. Synergetic effect of MoS₂ and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H₂ production activity of TiO₂ nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(15)**: 6575–6578.
- [8] ZHANG L M, LIU K H, WONG A B, *et al.* Three-dimensional spirals of atomic layered MoS₂. *Nano Letters*, 2014, **14(11)**: 6418–6423.
- [9] FURCHI M M, POLYUSHKIN D K, POSPISCHIL A, *et al.* Mechanisms of photoconductivity in atomically thin MoS₂. *Nano Letters*, 2014, **14(11)**: 6165–6170.
- [10] XIA X H, ZHAO X J, YE W C, *et al.* Highly porous Ag-Ag₂S/MoS₂ with additional active sites synthesized by chemical etching method for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*, 2014, **142**: 173–181.
- [11] GAO W Y, WANG M Q, RAN C X, *et al.* Facile one-pot synthesis of MoS₂ quantum dots-graphene-TiO₂ composites for highly enhanced photocatalytic properties. *Chemical Communications*, 2015, **51(9)**: 1709–1712.
- [12] MAO M L, MEI L, GUO D, *et al.* High electrochemical performance based on the TiO₂ nanobelt@few-layered MoS₂ structure for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2014, **6(21)**: 12350–12353.
- [13] WU W Z, WANG L, LI Y K, *et al.* Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS₂ for energy conversion and piezotronics. *Nature*, 2014, **514(7523)**: 470–476.
- [14] DU T, WANG N, CHEN H J, *et al.* TiO₂-based solar cells sensitized by chemical-bath-deposited few-layer MoS₂. *Journal of Power Sources*, 2015, **275**: 943–949.
- [15] LI Y G, WANG H L, XIE L M, *et al.* MoS₂ nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133(19)**: 7296–7299.
- [16] CHEN Y, SONG B H, TANG X S, *et al.* Ultrasmall Fe₃O₄ nanoparticle/MoS₂ nanosheet composites with superior performances for lithium ion batteries. *Small*, 2014, **10(8)**: 1536–1543.
- [17] ZHANG L M, LIU C, WONG A B, *et al.* MoS₂-wrapped silicon nanowires for photoelectrochemical water reduction. *Nano Research*, 2015, **8(1)**: 281–287.
- [18] XIONG F Q, WEI X, ZHENG X, *et al.* Fabrication of multilayered TiO₂ nanotube arrays and separable nanotube segments. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(13)**: 4510–4513.
- [19] ZHU X Q, YANG C, XIAO F, *et al.* Synthesis of nano-TiO₂-decorated MoS₂ nanosheets for lithium ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 2015, **39(1)**: 683–688.
- [20] MIGNUZZI S, POLLARD A J, BONINI N, *et al.* Effect of disorder on Raman scattering of single-layer MoS₂. *Physical Review B*, 2015, **91(19)**: 195411–195417.
- [21] LIN T Z, KANG B T, JEON M H, *et al.* Controlled layer-by-layer etching of MoS₂. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7(29)**: 15892–15897.
- [22] ZHAO Y F, YANG Z Y, ZHANG Y X, *et al.* Cu₂O decorated with cocatalyst MoS₂ for solar hydrogen production with enhanced efficiency under visible light. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118(26)**: 14238–14245.
- [23] YU L Q, DONG K T, ZHANG Y P, *et al.* Tuned n/n or n/p heterojunctions for reduced graphene oxide and titania nanosheets and their electrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, **148(3)**: 803–809.
- [24] JOHN S E, MOHAPATRA S K, MISRA M. Double-wall anodic titania nanotube arrays for water photooxidation. *Langmuir*, 2009, **25(14)**: 8240–8247.
- [25] DONG K T, YU L Q, ZHANG Y P, *et al.* Green synthesis of sulfur/graphene nanocomposite and photocatalytic performance. *Science of Advanced Materials*, 2014, **6(8)**: 1828–1835.
- [26] ZHANG Y P, ZHANG A Y, YU L Q, *et al.* Photoelectrochemical properties of AgX(Cl,Br)-TiO₂ heterojunction nanocomposites. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(3)**: 269–273.