

电还原 MoSe₂ 修饰 TiO₂ 纳米管光电化学性能研究

张亚萍¹, 丁文明¹, 朱海丰¹, 黄承兴¹,
于濂清¹, 王永强¹, 李哲², 徐飞³

(1. 中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580; 2. 青岛洛克环保科技有限公司, 青岛 266071; 3. 淄博盛金稀土新材料科技股份有限公司, 淄博 255039)

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, 以钼酸钠和亚硒酸为原料, 改变原料的浓度配比以及沉积电压, 电化学还原沉积 MoSe₂ 对 TiO₂ 纳米管阵列进行修饰, 以半导体复合的方式提高 TiO₂ 的光电化学性能。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对复合物进行物相、形貌分析, 通过电化学工作站测试复合材料的线性伏安曲线、交流阻抗。结果表明, MoSe₂ 与 TiO₂ 形成了 p-n 异质结, 降低了光生电子和空穴的复合以及电荷转移电阻显著降低, 使载流子浓度、光电流密度明显增大。沉积电压为-0.5 V, 2 mmol/L H₂SeO₃ 沉积 30 s, 经过 300 °C 热处理的 MoSe₂/TiO₂ 复合材料具有优异的光电化学性能, 在 0 V 偏压条件下光响应电流密度为 1.17 mA/cm², 是空白样品的 3 倍, 电荷转移电阻从 331.6 Ω/cm² 下降到 283.9 Ω/cm²。当热处理温度为 330 °C 时, MoSe₂ 会发生团聚, 堵塞 TiO₂ 基底, 使得 MoSe₂/TiO₂ 吸光能力减弱, 综合性能变差。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; MoSe₂; 电化学沉积; 光电化学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Photoelectrochemical Properties of MoSe₂ Modified TiO₂ Nanotube Arrays

ZHANG Ya-Ping¹, DING Wen-Ming¹, ZHU Hai-Feng¹, HUANG Cheng-Xing¹,
YU Lian-Qing¹, WANG Yong-Qiang¹, LI Zhe², XU Fei³

(1. College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. Luoke Environment Protection Co. Ltd., Qingdao 266071, China; 3. Shengjin Rare Earth on Co. Ltd., Zibo 255039, China)

Abstract: MoSe₂ was deposited by electrochemical reduction method on TiO₂ nanotube arrays which were prepared by anodic oxidation in ethylene glycol electrolyte, in which sodium molybdate and seleninic acid were used as raw materials. The composites were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope, and *I-V* plot and electrochemical impedance spectroscopy were measured by electrochemical workstation. The results show that a p-n heterojunction is formed between molybdenum diselenide and titanium dioxide, which can reduce the combination of photo-generated electron-hole pairs and charge transfer resistance, and can increase its carrier concentration and light response current density. The composite deposited at -0.5 V in the electrolyte containing 2 mmol/L seleninic acid for 30 s exhibits optimum photo-electrochemical performance after 300 °C heat treatment, with a high photocurrent density of 1.17 mA/cm² without bias, which is approximately three times higher than that of blank sample. And the charge transfer resistance decreased from 331.6 Ω/cm² to 283.9 Ω/cm². Selenide molybdenum agglomerates seriously to block the TiO₂ nanotube once heat treatment over 330 °C, resulting in a lower performance.

Key words: TiO₂ nanotube arrays; MoSe₂; electrochemical deposition; photoelectrochemical property

收稿日期: 2018-09-27; 收到修改稿日期: 2018-10-25

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)

National Natural Science Foundation of China (21476262); Technology Project of Qingdao (14-2-4-108-jch)

作者简介: 张亚萍(1967-), 女, 博士, 副教授. E-mail: zhangyp@upc.edu.cn.

通讯作者: 于濂清, 教授. E-mail: iyy2000@163.com

纳米二氧化钛在光解水、光催化降解有机污染物、气敏传感器、太阳能电池电极等应用领域有着广泛应用^[1-3]。通过阳极氧化法制备的有序阵列结构使二氧化钛具有优良的光电化学性能和独特的电子传输通道,有利于载流子快速分离。Grimes 等^[4]利用阳极氧化法在氢氟酸中制备出 TiO₂ 纳米管阵列; Macak 等^[2]利用阳极氧化法在含有 0.5% NH₄F 的丙三醇电解液中制备出表面形貌平滑排列规整的 TiO₂ 纳米管阵列,管长度达到 10 μm 以上。但 TiO₂ 是宽禁带型半导体,只能吸收紫外光,通过修饰适当的窄禁带半导体材料,形成的异质结可以有效降低光生电子和空穴复合几率,提高光催化效率^[5-10]。

MoSe₂ 是一种间接半导体,禁带宽度介于 1.3~1.7 eV,对可见光有较好响应能力。MoSe₂ 属于密排六方结构,Se-Mo-Se 以共价键结合,层与层之间是以范德华力相连接,属于类石墨烯层状二维材料^[11],且载流子迁移率高,在光催化、锂离子电池和润滑剂领域有良好的应用前景。目前研究 MoSe₂ 的制备方法主要有水热法和高温化学气相沉积法,其中水热法主要是以钼盐或 MoO₃ 为钼源,以硒粉作为硒源,通过添加还原剂,如水合肼、硼氢化钠、盐酸羟胺等^[12],在反应釜中反应得到 MoSe₂^[13-14];而采用高温化学气相沉积法制备的 MoSe₂ 具有更好的结晶性,且适当控制反应温度可以得到富勒烯结构的 MoSe₂,但是制备条件要求很高。Wang 等^[15]采用高温化学气相沉积法在硅纳米线上生长了垂直对齐的分子层 MoSe₂,并研究其光解水制氢性能。Lu 等^[16]以 MoO₃ 和硒粉为原料,通过高温化学气相沉积法在硅基底上沉积单层和多层的 MoSe₂,并通过拉曼光谱研究 Mo 和 Se 原子的堆垛方式。Shi 等^[11]通过模板法制备出介孔 MoSe₂ 应用于锂离子电池及光催化降解研究。MoSe₂ 与半导体复合可以改善半导体光电性能。Jia 等^[17]通过阴极沉积 MoSe₂ 在复合有石墨烯的聚酰亚胺上,研究了 MoSe₂/RGO/PI 的光电化学性能和光解水制氢效率。

本工作通过电化学还原法沉积 MoSe₂,并对 TiO₂ 纳米管阵列进行修饰获得异质结构,以提高 TiO₂ 纳米管阵列的光电化学性能。

1 实验方法

1.1 MoSe₂ 修饰 TiO₂ 纳米管阵列制备

采用阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列(TNT),具体工艺参数详见文献[9,18]。将其作为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,铂网为对电极,配置 0.1 mol/L NaH₂PO₄ 电解液,H₂SeO₃ 和 Na₂MoO₄ 的比例保持

1:2,再配制分别含有 0.5、1、2、4 mmol/L H₂SeO₃ 和相应比例 Na₂MoO₄ 的溶液,沉积电位为-0.5 V 沉积 30 s。并改变沉积电位(-0.45、-0.5、-0.6、-0.7 V vs. Ag/AgCl),电解液中 H₂SeO₃ 和 Na₂MoO₄ 浓度分别为 2、4 mmol/L,电化学沉积 MoSe₂ 的时间为 30 s^[18]。用无水乙醇和去离子水冲洗样品,晾干待用,未沉积 MoSe₂ 样品记作空白样品。同时选取 H₂SeO₃ 和 Na₂MoO₄ 浓度分别为 2、4 mmol/L 的电解液,沉积电位-0.5 V,沉积时间 30 s 的样品,置于管式炉中,在氩气保护环境下,分别在 270、300 和 330 °C 热处理 15 min。

1.2 MoSe₂/TiO₂ 形貌和性能测试

采用 XRD (DX-2700,中国丹东方圆,Cu-Kα 辐射,λ=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)对样品进行形貌和能谱(EDS)分析。采用 DXR Microscope(Thermo Fisher Scientific)进行拉曼光谱分析(Raman),光源为 532 nm 激光器。采用上海辰华电化学工作站(CHI 760E)进行光电化学性能测试,Pt 网为辅助电极,待测样品为工作电极,饱和 Ag/AgCl 电极作为参比电极,电解液为 1 mol/L 的 KOH 溶液,氙灯提供模拟太阳光光源(AM1.5),进行线性扫描伏安测量 I-V 曲线,电化学阻抗谱(EIS)的 EIS 扫描范围为 0.01~10⁵ Hz。

2 结果与讨论

2.1 电化学还原浓度、电压对性能的影响

2.1.1 XRD 测试

MoSe₂/TiO₂ 样品的 XRD 图谱如图 1 所示,其衍射峰与 TiO₂ 锐钛矿(PDF#21-1272)相符合,在 2θ=25.28°、48.05°、53.89° 分别出现了锐钛矿的(101)、(200)、(105)特征峰。样品中没有检测到 MoSe₂ 特征峰,可能是由于 MoSe₂ 较高的分散度导致衍射强度很低。

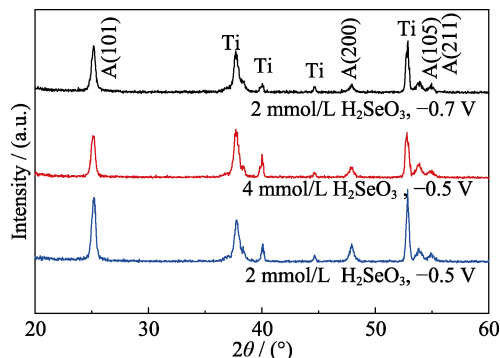


图 1 MoSe₂/TiO₂ 样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of MoSe₂/TiO₂

2.1.2 SEM 分析

图 2 是不同 H₂SeO₃ 浓度和不同沉积电压下制备样品的 SEM 照片。当 H₂SeO₃ 浓度为 0.5 mmol/L 时, TNT 管排列较为整齐, 管直径约 75 nm, 比较均一, MoSe₂ 颗粒尺寸约 25 nm, 沿管口分布; 当 H₂SeO₃ 浓度为 4 mmol/L 时, MoSe₂ 排布更为规律, 颗粒尺寸增大为 40 nm, TNT 管口变细。在不同沉积电压下, TNT 的表面出现了颗粒状或是片状的 MoSe₂, 当沉积电压为 -0.45 V 时, MoSe₂ 颗粒大小约为 25 nm; 当沉积电压为 -0.7 V 时, TNT 表面出现了部分尺寸很大的片状的 MoSe₂, 约为 450 nm, 这是由于过负的偏压使得 MoSe₂ 颗粒沉积过快, 在 TNT 管表面发生较严重团聚, 并且 EDS 结果显示 Mo 与 Se 原子比接近 1:2。

2.1.3 MoSe₂/TiO₂ 复合物光电化学性能分析

MoSe₂/TiO₂ 线性扫描伏安曲线如图 3(a)所示, 电流密度随着电压的增加而升高。在 0 V 偏压下, 随着 H₂SeO₃ 浓度的升高, MoSe₂/TiO₂ 的稳定电流密度逐渐升高, 当 H₂SeO₃ 浓度为 2 mmol/L 时, 样品的电流密度最高, 达 1.1 mA/cm², 说明此时光生电子和空穴更加有效地分离, 当 H₂SeO₃ 浓度为 4 mmol/L 时,

样品的光电流密度较低是由于其载流子浓度比空白组的载流子浓度低(图 3(c))。图 3(b)是不同 H₂SeO₃ 浓度下表面沉积 MoSe₂ 的阻抗图谱。MoSe₂/TiO₂ 的阻抗比空白样品的阻抗低, 随着 H₂SeO₃ 浓度的增高, 样品的阻抗逐渐减小, 当 H₂SeO₃ 浓度继续增加时, 样品的阻抗又开始增大。当 H₂SeO₃ 浓度为 2 mmol/L 时, MoSe₂/TiO₂ 的阻抗最小; H₂SeO₃ 浓度为 4 mmol/L 时, 样品的阻抗仅高于 H₂SeO₃ 浓度为 2 mmol/L 的样品, 可能是由于其复合中心(空位以及缺陷)较多, 导致电流密度较小。

样品的 Mott-Schottky 曲线如图 3(c)所示, 随着 H₂SeO₃ 浓度的增大, 电荷载流子密度先增大而后减小。H₂SeO₃ 浓度为 2 mmol/L 时, 载流子密度最大。

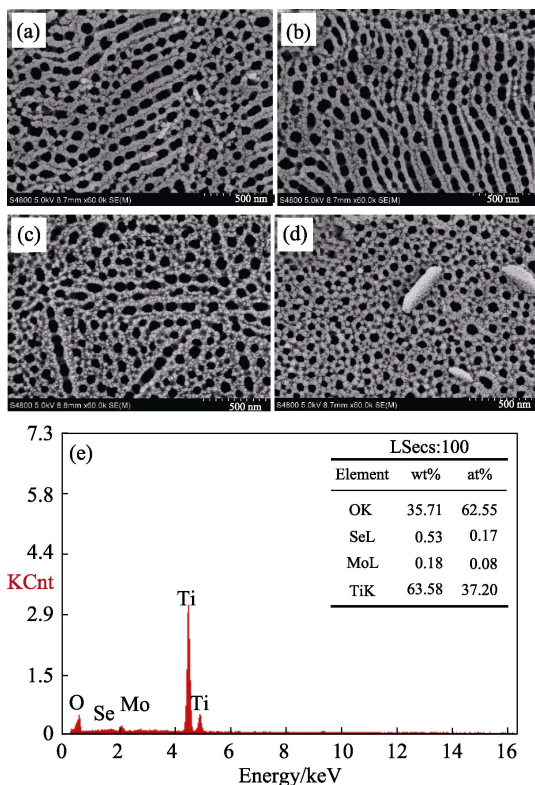


图 2 MoSe₂/TiO₂ 样品的 SEM 照片(a~d)及图(b)样品的 EDS 分析结果(e)
 Fig. 2 SEM images of MoSe₂/TiO₂ (a-d) and EDS analysis (e) of sample in (b)
 Samples deposited at -0.5 V with H₂SeO₃ concentration of (a) 0.5, (b) 4 mmol/L; Samples deposited at (c) -0.45, (d) -0.7 V with H₂SeO₃ concentration of 2 mmol/L

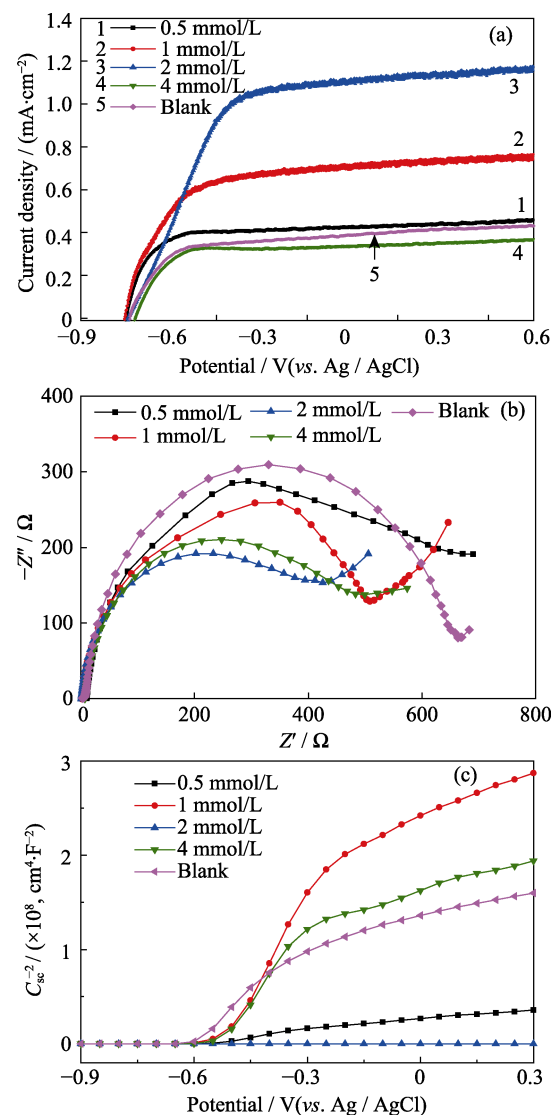


图 3 沉积电压为 -0.5 V, 不同浓度 H₂SeO₃ 沉积的 MoSe₂/TiO₂ 的(a)线性扫描伏安曲线, (b)电化学阻抗图谱和(c)莫特-肖特基曲线
 Fig. 3 (a) Linear sweep voltammograms, (b) Nyquist diagrams and (c) Mott-Schottky plots for MoSe₂/TiO₂ samples deposited at -0.5 V with different H₂SeO₃ concentrations

根据载流子的计算公式 $N_D=2/\epsilon\epsilon_0m$, 式中 ϵ_0 为真空介电常数, 数值为 8.85×10^{-14} F/cm; e 为单位电荷, 数值为 1.60×10^{-19} C; m 为 Mott-Schottky 曲线线性部分的斜率; ϵ 为样品的介电常数, 数值为 80。可以算出 $N_D=9.6\times 10^{25}$ cm^{-2} , 而空白样品的载流子浓度仅为 1.5×10^{22} cm^{-2} 。

图 4(a)是 $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 的线性扫描伏安曲线。电流密度都随着沉积电压的增大而升高, 沉积 MoSe_2 样品的电流密度都比空白样品的电流密度要大, 说明沉积 MoSe_2 可以有效地提高 TNT 的导电性。当沉积电压为 -0.5 V 时, 样品的电流密度最大, 可达到 1.17 mA/cm^2 , 大约是空白样品电流密度的 3 倍。图 4(b)是沉积 MoSe_2 的电化学阻抗曲线图。沉积 MoSe_2 后样品的阻抗值都比空白样品的阻抗值明

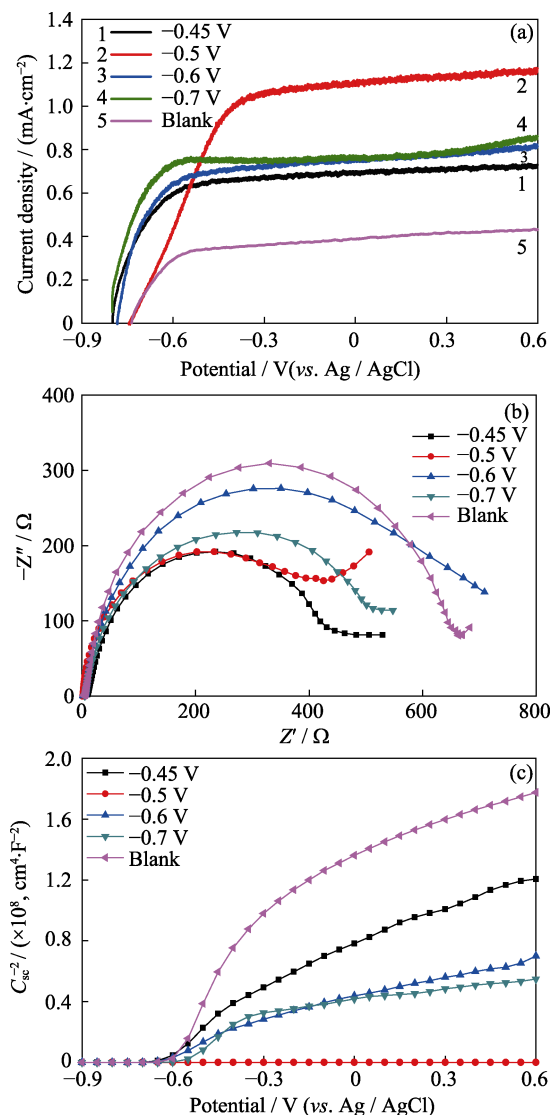


图 4 H_2SeO_3 浓度为 2 mmol/L, 不同沉积电压下沉积的 $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 的(a)线性扫描伏安曲线, (b)电化学阻抗图谱和(c)莫特-肖特基曲线

Fig. 4 (a) Linear sweep voltammol/Lograms, (b) Nyquist diagrams and (c) Mott-Schottky plots for $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ samples deposited at different voltages with 2 mmol/L H_2SeO_3

显减小, 当沉积电压为 -0.45 和 -0.5 V 时, 样品的阻抗值均较小, 但是沉积电压为 -0.45 V 时, 样品的电流密度第二小, 主要是因为载流子浓度很低(图 4(c))。复合 $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 的载流子浓度都比空白样品的载流子浓度要高。当沉积电压为 -0.5 V 时, 样品的载流子浓度最大达到 1.2×10^{25} cm^{-2} , 比空白样品提高了将近 3 个数量级。

2.2 热处理温度对 $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 性能影响

2.2.1 复合物的 SEM 分析

图 5 是浓度为 2 mmol/L H_2SeO_3 , 沉积电位为 -0.5 V, 沉积时间为 30 s 的 $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 在氩气保护下不同温度热处理后的 SEM 形貌。经过 270 $^\circ\text{C}$ 处理后可以观察到局部 MoSe_2 形貌发生变化; 经过 300 $^\circ\text{C}$ 热处理后大部分 MoSe_2 形貌发生了改变, 并逐渐发生了团聚; 经过 330 $^\circ\text{C}$ 热处理后, MoSe_2 原始形貌全部被破坏, 并发生了严重的团聚, 完全遮挡住了 TiO_2 纳米管阵列基底, 导致 TiO_2 阵列基底对光响应变弱。

2.2.2 复合物光电化学性能分析

不同温度热处理的 $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 线性扫描伏安曲线如图 6(a)所示, 在扫描电位 $-0.9\sim-0.6$ V 范围, 样品的光电流密度发生一定的变化, 经过 300 $^\circ\text{C}$ 热处理的样品略有增大, 而 270 和 330 $^\circ\text{C}$ 热处理的样品相对较小。样品的 Mott-Schottky 曲线如图 6(b)所示, $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 在 -0.3 V 发生了 n-p 转换, 在 $-0.6\sim-0.3$ V 范围, M-S 曲线的线性部分斜率为正值, 表现出 n 型半导体特性; 在 $-0.3\sim-0.0$ V 范围, M-S 曲线的线性部分斜率为负值, 即表现出 p 型特性, 与暗态 $I-T$ 曲线中(图 6(c))出现负值光电流密度相对应。由图 6(c)看出, 经 270 $^\circ\text{C}$ 热处理后样品中出现负值光电流密度, 即表现出 p 型半导体为主导; 而 300 以及 330 $^\circ\text{C}$ 热处理后样品中的光电流密度始终是正值, 即其始终表现为 n 型半导体为主导。图 6(d)是异质结的 Nyquist 谱图和模拟等效电路图, R_0 是电解液和电极的体相电阻; C_{sc} 和 R_{sc} 分别是由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的电容和电阻; C_{dl} 和 R_{ct} 分别是双电层的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。用 ZsimWin 软件模拟得到参数数值如表 1 所示。热处理后固态界面电阻 R_{sc} 从 0.53 Ω/cm^2 增大到 61.67 Ω/cm^2 , 可能是由于热处理后 MoSe_2 与 TiO_2 基底接触界面发生了变化。270 和 300 $^\circ\text{C}$ 处理后样品的电荷转移电阻 R_{ct} 减小到 305.5 和 283.9 Ω/cm^2 , 这有利于产生的光生载流子转移到溶液中。另外, 由于 MoSe_2 显示出 p 型半导体的性质, 与 TiO_2 形成异质结, 可以有效促进光生电子和空穴的分离。图 6(e)为 $\text{MoSe}_2/\text{TiO}_2$ 界面载流子迁移示意图。

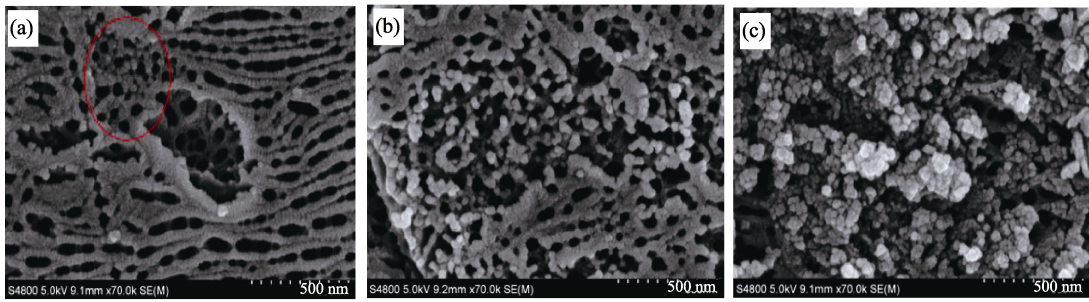


图 5 不同温度热处理 MoSe₂/TiO₂ 样品的 SEM 照片
 Fig. 5 SEM images of MoSe₂/TiO₂ heat-treated at different temperatures
 (a) 270 °C; (b) 300 °C; (c) 330 °C (MoSe₂/TiO₂ deposited at -0.5 V in 2 mmol/L H₂SeO₃ for 30 s)

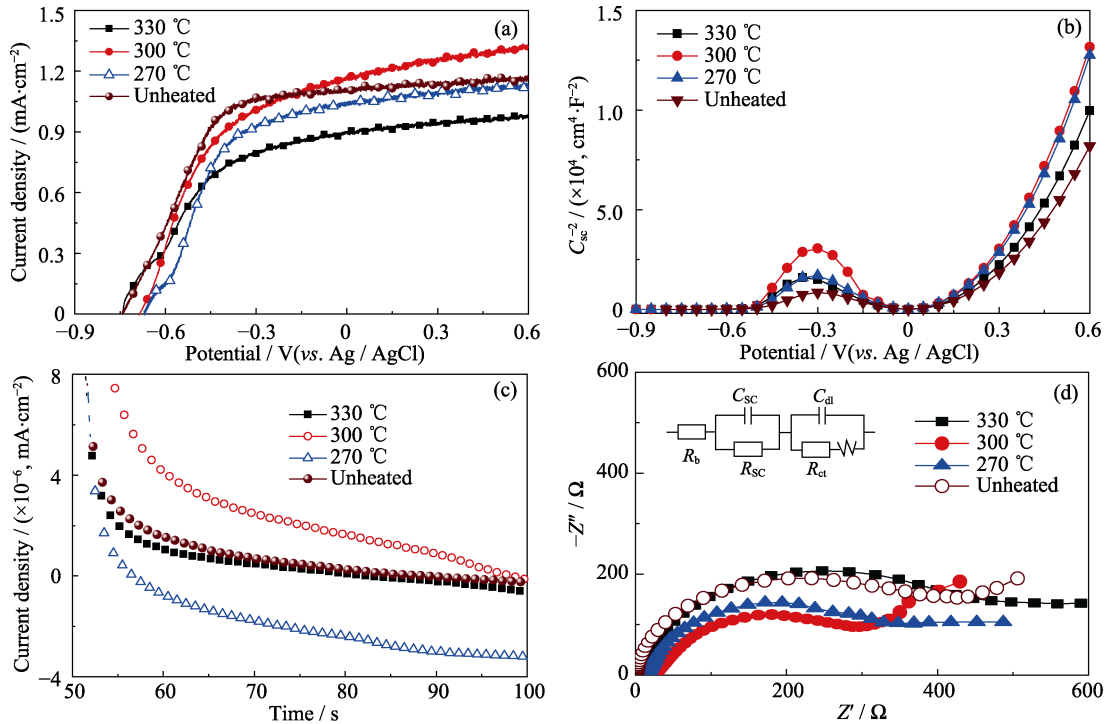


图 6 不同温度热处理 MoSe₂/TiO₂ 样品的(a)线性扫描伏安曲线, (b)莫特-肖特基曲线, (c)光电流-时间曲线, (d)电化学阻抗图谱(插图为等效电路图)以及(e)界面载流子迁移示意图

Fig. 6 (a) Linear sweep voltammol/Lograms, (b) Mott-Schottky, (c) Amperometric *i-t* curves, (d) Nyquist diagrams With insert showing Insert is equivalent circuit, and (e) schematic diagram of carrier for MoSe₂/TiO₂ heat-treated at different temperatures
 MoSe₂/TiO₂ deposited at -0.5 V in 2 mmol/L H₂SeO₃ for 30 s

3 结论

通过电化学还原法在 TNT 基底上沉积 MoSe₂,

复合后电荷转移电阻显著减小, 光响应电流密度明显增大。MoSe₂/TiO₂ 形成 p-n 异质结, 降低了光生电子和空穴的复合, 使复合材料的载流子浓度提

表 1 等效电路得到热处理后 MoSe₂/TiO₂ 的参数值
Table 1 Equivalent circuit parameters of MoSe₂/TiO₂

Sample	$R_b/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$C_{sc}/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{sc}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$C_{dl}/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
330 °C	2.11	1.60×10^{-3}	11.67	1.3×10^{-3}	345.4
300 °C	0.60	7.64×10^{-4}	61.67	8.0×10^{-2}	283.9
270 °C	0.85	1.37×10^{-3}	19.74	1.6×10^{-1}	305.5
Unheated	1.94	2.49×10^{-3}	0.53	1.1×10^{-3}	331.6

高。300 °C 热处理的 MoSe₂/TiO₂ 复合材料具有更优异的光电化学性能。因此 MoSe₂ 修饰 TiO₂ 纳米管阵列可显著提高光电化学性能, 在光催化制氢以及光降解等领域将有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] LEE K, MAZARE A, SCHMUKI P. One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes. *Chem. Rev.*, 2014, **114**(19): 9385–9454.
- [2] 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.
- [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] 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.
- [5] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, *et al.* Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes. *Journal of Materials Research*, 2003, **18**(11): 2588–2593.
- [6] DU T, WANG N, CHEN H, *et al.* TiO₂-based solar cells sensitized by chemical-bath-deposited few-layer MoS₂. *Journal of Power Sources*, 2015, **27**(5): 943–949.
- [7] LIAO J, LIN S, YANG Y, *et al.* Highly selective and sensitive glucose sensors based on organic electrochemical transistors using TiO₂ nanotube arrays-based gate electrodes. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2015, **208**(23): 457–463.
- [8] ZHANG YA-PING, ZHANG AN-YU, YU LIAN-QING, *et al.* Photoelectrochemical properties of AgX(Cl, Br)-TiO₂ heterojunction nanocomposites. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(3): 269–273.
- [9] YU LIAN-QING, HUANG CHENG-XING, ZHANG YA-PING, *et al.* Photoelectrochemical properties of MoS₂ modified TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(11): 1237–1241.
- [10] 张亚萍, 黄承兴, 董开拓, 等. 硫化镉/石墨烯/TiO₂ 纳米棒阵列的光电化学性能. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2016, **40**(3): 175–179.
- [11] SHI Y, HUA C, LI B, *et al.* Highly ordered mesoporous crystalline MoSe₂ material with efficient visible-light-driven photocatalytic activity and enhanced lithium storage performance. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(14): 1832–1838.
- [12] FAN C, WEI Z M, YANG S X, *et al.* Synthesis of MoSe₂ flower-like nanostructures and their photo-responsive properties. *RSC Advances*, 2014, **4**(2): 775–778.
- [13] MA L, ZHOU X, XU L, *et al.* Ultrathin few-layered molybdenum selenide/graphene hybrid with superior electrochemical Li-storage performance. *Journal of Power Sources*, 2015, **28**(5): 274–280.
- [14] QU B, YU X, CHEN Y, *et al.* Ultrathin MoSe₂ nanosheets decorated on carbon fiber cloth as binder-free and high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(26): 14170–14175.
- [15] WANG H, KONG D, JOHANES P, *et al.* MoSe₂ and WSe₂ nanofilms with vertically aligned molecular layers on curved and rough surfaces. *Nano Letters*, 2013, **13**(7): 3426–3433.
- [16] LU X, UTAMA M I B, LIN J, *et al.* Rapid and nondestructive identification of polytypism and stacking sequences in few-layer molybdenum diselenide by Raman spectroscopy. *Advanced Materials*, 2015, **27**(30): 4502–4508.
- [17] JIA L, SUN X, JIANG Y, *et al.* A novel MoSe₂-reduced graphene oxide/polyimide composite film for applications in electrocatalysis and photoelectrocatalysis hydrogen evolution. *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**(12): 1814–1820.
- [18] ZHANG Y P, ZHU H F, YU L Q, *et al.* MoSe₂ modified TiO₂ nanotube arrays with superior photoelectrochemical performance. *Materials Research Express*, 2018, **5**: 045014.