

# Preparation of $\text{Co}_x\text{N}$ Modified $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ Nanosheets and Its Visible Light Photoactivity for Splitting Water into Hydrogen

Shiyu Zhu, Xuesong Li, Hongquan Jiang\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang  
Email: 360168108@qq.com, \*h.q.jiang1119@163.com

Received: Apr. 23<sup>rd</sup>, 2020; accepted: May 11<sup>th</sup>, 2020; published: May 18<sup>th</sup>, 2020

## Abstract

$\text{Co}_x\text{N}$  ( $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ ,  $\text{Co}_2\text{N}$ ) surface-modified  $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  nanosheets were prepared by high-temperature nitridation technique, using  $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$  as precursor, and  $\text{Co}^{3+}$  as modifier, which shows an excellent visible light photoactivity for splitting water into hydrogen ( $59.2 \text{ umol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ), much higher than that of  $\text{Ta}_2\text{O}_5@\text{Ta}_3\text{N}_5$  ( $21.75 \text{ umol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ). The composition, electronic structure, and charge carrier separation and transfer properties of the multi-heterostructures were modulated toward better photocatalytic performance by optimizing nitridation time. Construction of  $\text{Co}_x\text{N}/\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  multiple heterojunctions significantly promotes the separation and migration of charge carriers. Subnitride  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  producing a plasma resonance effect, and sub-bandgap behavior from delocalized Ta 5d of reduced Ta species and anion defect N-vacancies improved visible light absorption. Furthermore, the photocatalytic water analysis of hydrogen performance of the sample was improved. Constructing multi-heterostructures provides a promising avenue to design efficient and stable  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -based photocatalysts for solar water splitting.

## Keywords

$\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{N}$ ,  $\text{Co}_x\text{N}$ , Visible Light Photoactivity, Splitting Water into Hydrogen

# $\text{Co}_x\text{N}$ 修饰的 $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米叶制备及可见光解水析氢性能

朱世裕, 李雪松, 姜洪泉\*

哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨

\*通讯作者。

Email: 360168108@qq.com, \*h.q.jiang1119@163.com

收稿日期: 2020年4月23日; 录用日期: 2020年5月11日; 发布日期: 2020年5月18日

## 摘要

本文利用高温氮化技术, 以 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 为前驱体, 以 $\text{Co}^{3+}$ 为修饰剂, 成功制备了 $\text{Co}_x\text{N}$  ( $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ ,  $\text{Co}_2\text{N}$ ) 表面修饰的 $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米叶, 其可见光催化解水产氢活性高达 $59.2 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 远高于 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 前驱体的 $21.75 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。控制氮化时间调控多重异质结构的组成、电子结构、载流子界面分离和转移。构建 $\text{Co}_x\text{N}/\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 多重异质结显著促进了电荷载流子的分离和迁移; 缺氮化物 $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 产生等离子共振效应、低价 $\text{Ta}_2\text{N}$ 中离域的Ta 5d及 $\text{N}^{3-}$ 缺陷引入的杂质能级共同作用增强样品的可见光吸收, 进而提升样品的光催化水解析氢性能。构建多重异质结为设计开发高效稳定的用于太阳能解水制氢的 $\text{Ta}_3\text{N}_5$ 基光催化剂提供新途径。

## 关键词

$\text{Ta}_3\text{N}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{N}$ ,  $\text{Co}_x\text{N}$ , 可见光活性, 解水析氢

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

利用太阳能光催化解水制氢是解决全球化石能源短缺和环境恶化问题的有效策略[1]。开发高效稳定的光催化材料是制约光催化技术产业化应用的技术瓶颈。近年来,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  具有合适的带隙能(约 2.1 eV), 可见光的响应好, 其导价带位置横跨  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (0 V vs NHE) 和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1.23 V vs NHE) 的氧化还原电势, 无需外界偏压即可满足利用太阳光分解水对半导体材料带隙的要求, 理论太阳能转氢效率(STH)高达 15.9%, 成为最具开发潜力的可见光分解水析氢候选材料之一。然而,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  存在光生载流子易复合、光生空穴易引发自氧化等缺陷, 导致光催化或光电催化析氢效率远低于 5%, 严重阻碍了其商业化应用进程[2]。

据报道, 通过  $\text{Ar}/\text{H}_2$  高温还原处理,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  能够在 Ta 和  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  界面生成低价的  $\text{Ta}_2\text{N}$  和 TaN, 提高电导率促进电荷转移, 并调控其电子结构, 增加可见光吸收[3] [4]。另据报道, 钴基过渡金属化合物被广泛用于助催化剂, 如磷化钴 CoP 和二硒化钴  $\text{CoSe}_2$  用于 HER 助催化剂, 氧化钴  $\text{Co}_3\text{O}_4$  或  $\text{CoO}_x$ 、氢氧化钴  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、磷酸钴和硼酸钴用于 OER 助催化剂[5] [6] [7] [8]。

本文以  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  为前驱物, 以  $\text{Co}^{3+}$  为修饰剂, 利用高温氮化还原技术, 将  $\text{Co}_x\text{N}$  修饰在  $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  表面, 制备  $\text{Co}_x\text{N}/\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  多重异质结纳米叶。通过氮化时间调控多重异质结的结构、组成及电荷分离和转移, 提高其可见光催化解水析氢性能。该研究为构建高性能多重异质结构  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  基光催化材料提供了新途径。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂与仪器

试剂:  $\text{TaCl}_5$  (分析纯), 湖南省华京粉体有限公司; 甲醇(分析纯)、乙醇(分析纯), 天津市光复科技有

限公司;  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  (分析纯)、 $\text{NaOH}$  (分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司。

仪器: 管式炉 MXG1200-40S, 上海微行炉业有限公司; 氙灯 350 W, 上海蓝晟电子有限公司; X 射线衍射仪 Shimadzu XRD-6000, 日本岛津公司; 透射电子显微镜 Tecnai G<sup>2</sup>TF20, 美国 FEI 公司; 紫外漫反射 UV-2550 型紫外光分光光度计, 日本岛津公司; 光电流测试 CHI660E 电化学工作站, 上海辰华有限公司; 产氢测试 CEL-SPH2N, 北京中教金源科技有限公司。

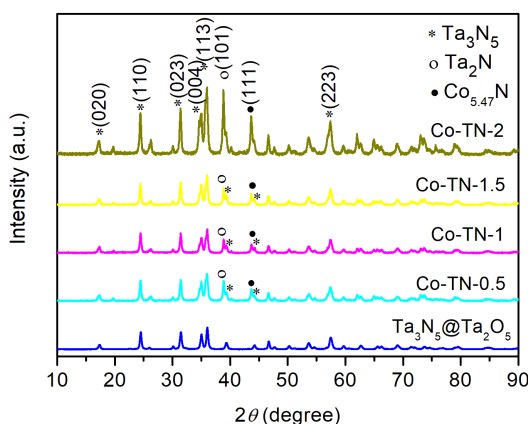
## 2.2. $\text{Co}_x\text{N}$ 修饰 $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 光催化剂的制备

$\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  前驱体的制备采用课题组前期报道的方法[9], 以  $\text{TaCl}_5$  醇溶液为原料, 采用水热法制备  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  纳米颗粒, 再经高温氮化制得。取 1 mL 0.05 M  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  溶液与 1.5 mL 0.1 M 的  $\text{NaOH}$  溶液加入 30 mL 蒸馏水于 100 mL 烧杯中混合溶液搅拌加热至黑色沉淀完全, 加入 0.295 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ , 样品中  $\text{Co}:\text{Ta}$  的质量比为 3 wt%, 充分搅拌后抽滤, 在  $80^\circ\text{C}$  干燥 12 h。取 0.1 g 样品平铺在  $2 \times 5$  cm 石英舟中, 置于管式炉中经  $1000^\circ\text{C}$  分别氮化 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h 制得  $\text{Co}_x\text{N}$  修饰  $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  纳米光催化剂, 分别记为 Co-TN-0.5、Co-TN-1、Co-TN-1.5、Co-TN-2。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. XRD 分析

图 1 为  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  前驱体和 Co-TN-X ( $X = 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 样品的 XRD 谱图。与  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  相比, 修饰样品在  $38.7^\circ$  和  $43.7^\circ$  处出现两个新的衍射峰, 分别为  $\text{Ta}_2\text{N}$  (101) 晶面(JCPDS 26-0985) [10] 和  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  (111) 晶面(JCPDS 41-0943) [11], 其余峰归属于  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  的特征峰的(020) (110) (023) (004) (113) (223) 晶面(JCPDS 79-1533) [9]。随着氮化时间延长, 缺氮化物  $\text{Ta}_2\text{N}$  (101) 的特征衍射峰峰增强, 其强度几乎与 Co-TN-2 样品中  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  (113) 晶面主峰的强度相当;  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  (111) 晶面也呈现类似的变化趋势。分析认为,  $\text{NH}_3$  在  $1000^\circ\text{C}$  分解产生  $\text{H}_2$ , 将  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  表面还原生成了大量  $\text{Ta}_2\text{N}$  和  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ , 这将有利于促进光生电子从  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  转移至表面活性位。然而,  $\text{Co}_2\text{N}$  (020) 与  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  的特征衍射峰重叠, 难以确认。



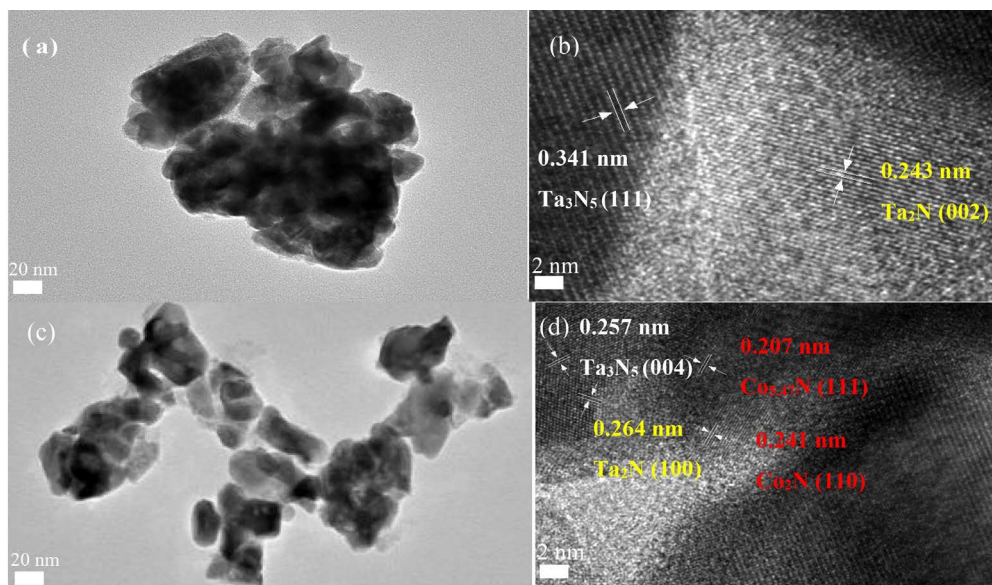
**Figure 1.** XRD patterns of  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  and Co-TN-X ( $X = 0.5, 1, 1.5, 2$ )

**图 1.**  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  和 Co-TN-X ( $X = 0.5, 1, 1.5, 2$ ) 样品的 XRD 谱图

### 3.2. TEM 分析

图 2 为  $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  与 Co-TN-1 样品的 TEM 和 HRTEM 照片。由图 2(a), 图 2(c) 可见,  $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$

与 Co-TN-1 样品均呈现不规则的纳米片结构，直径约为 20~50 nm。由图 2(b)可见，Ta<sub>2</sub>N/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 样品的晶格间距为 0.243 nm 和 0.341 nm 的衍射条纹，分别对应于 Ta<sub>2</sub>N (002)和 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (111)晶面。由图 2(d)可见，Co-TN-1 样品的晶格间距为 0.207 nm、0.241 nm、0.264 nm、0.257 nm 的衍射条纹，分别对应于 Co<sub>5.47</sub>N (111)、Co<sub>2</sub>N (110)、Ta<sub>2</sub>N (100)、Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> (004)晶面，证实经高温氮化处理样品形成了 Co<sub>5.47</sub>N/Ta<sub>2</sub>N/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 和 Co<sub>2</sub>N/Ta<sub>2</sub>N/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 多重异质结构。



**Figure 2.** (a) (c) TEM and (b) (d) HRTEM images of Ta<sub>2</sub>N/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> and Co-TN-1 samples  
**图 2.** Ta<sub>2</sub>N/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 和 Co-TN-1 样品的(a) (c) TEM 和(b) (d) HRTEM 照片

### 3.3. UV-Vis 分析

图 3 为 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>、Co-TN-1 样品的紫外可见吸收光谱。由图 3 可见，Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 样品呈现出典型的半导体材料吸收特性，在 321 nm 和 608 nm 吸收边相应于 3.86 eV 和 2.04 eV 的带隙能。壳层 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 的形成将吸收边拓展至可见光区，这归因于由 N 2p 轨道取代 O 2p 轨道提高了价带位置，从而降低了带隙能[12]。与 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前驱体相比，当 Co<sub>x</sub>N 与 Ta<sub>2</sub>N/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 结合后，相应于 Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 的本征带隙吸收边消失，Co-TN-1 样品在 567 nm 以上的可见光区表现出强吸收，这主要是由缺氮化物如 Co<sub>5.47</sub>N 产生了与贵金属类似的等离共振(LSPR)效应所致[12]；此外，低价 Ta<sub>2</sub>N 中离域的 Ta 5d 轨道及 N<sup>3-</sup> 空位引入了杂质能级也在一定程度上增强样品的可见光吸收[13] [14]。

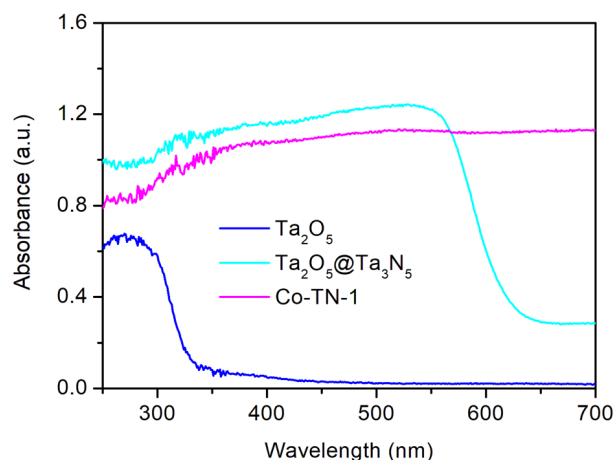
### 3.4. 光电流分析

在 350 W 氙灯模拟太阳光照射及施加 0.2 V 偏压条件下，Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 和 Co-TN-X (X = 0.5, 1, 1.5, 2) 样品的光电流如图 4 所示。由图 4 可知，样品光电流依次增加的顺序如下：Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> < Co-TN-2 < Co-TN-0.5 < Co-TN-1.5 < Co-TN-1，当氮化时间为 1 h 制得样品的光电流最高约为 24 uA·cm<sup>-2</sup>。结果表明，构建 Co<sub>x</sub>N/Ta<sub>2</sub>N/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 多重异质结构能够明显提升光电流响应，促进光生电子和空穴分离和转移。

### 3.5. 可见光催化解水产氢活性

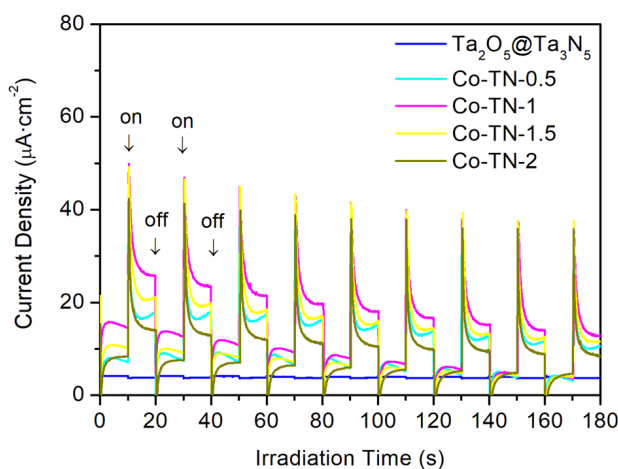
在可见光照射下，测试了 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前驱体和 Co-TN-1 样品在 20% 甲醇水溶液中光催化解水产氢活性。Co-TN-1 样品可见光催化产氢活性高达 59.2 umol·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>，远高于 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> 前驱体的 21.75

$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  [9]。因此, 样品的可见光催化解水产氢活性的提高, 应归因于  $\text{Co}_x\text{N}/\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  多重异质结构的形成改善了样品的可见光吸收、促进了光生载流子界面分离和迁移所致。



**Figure 3.** UV-vis absorption spectra of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ , Co-TN-1

**图 3.**  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 、Co-TN-1 样品的紫外可见吸收光谱



**Figure 4.** Photocurrent action spectra of  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  and Co-TN-X ( $X = 0.5, 1, 1.5, 2$ )

**图 4.**  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  和 Co-TN-X ( $X = 0.5, 1, 1.5, 2$ )样品的光电流谱

## 4. 结论

利用高温氮化还原技术,  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  前驱体浸渍吸附 3 wt%  $\text{Co}^{3+}$ , 经  $1000^\circ\text{C}$  氮化 1 h, 将  $\text{Co}_x\text{N}$  ( $\text{Co}_{5.47}\text{N}$ 、 $\text{Co}_2\text{N}$ ) 修饰在  $\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  表面, 成功制备  $\text{Co}_x\text{N}/\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  多重异质结构纳米片, 其可见光催化解水产氢活性高达  $59.2 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 远高于  $\text{Ta}_2\text{O}_5@/\text{Ta}_3\text{N}_5$  前驱体的  $21.75 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。构建  $\text{Co}_x\text{N}/\text{Ta}_2\text{N}/\text{Ta}_3\text{N}_5$  多重异质结构显著提升光电流, 促进光生电子和空穴分离以及迁移; 表面缺氮化物  $\text{Co}_{5.47}\text{N}$  产生与贵金属类似的等离子共振效应, 以及低价  $\text{Ta}_2\text{N}$  中离域的 Ta 5d 和缺陷  $\text{N}^{3-}$  空位引入的杂质能级共同作用, 导致样品可见光吸收显著增强; 上述因素协同作用, 提高其可见光催化解水产氢活性。

## 参考文献

- [1] Wu, H.H., Tan, L., Ng, Y.H., *et al.* (2019) Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems: Similarities and Differences. *Advanced Materials*, **12**, 1904717-1904727. <https://doi.org/10.1002/adma.201904717>
- [2] Zhang, P., Zhang, J.J. and Gong, J.L. (2014) Tantalum-Based Semiconductors for Solar Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, **43**, 4395-4423. <https://doi.org/10.1039/C3CS60438A>
- [3] Haleem, A.A., Perumandla, N. and Naruta, Y. (2019) Preparation of Nanostructured Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Electrodes by Alkaline Hydrothermal Treatment Followed by NH<sub>3</sub> Annealing and Their Improved Water Oxidation Performance. *ACS Omega*, **4**, 7815-7821. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00382>
- [4] Liu, X.M., Zang, W.J., Guan, C., *et al.* (2018) Ni-Doped Cobalt-Cobalt Nitride Heterostructure Arrays for High Power Supercapacitors. *ACS Energy Letters*, **3**, 2462-2469. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01393>
- [5] Lu, Y.J., Hou, W.Q., Yang, D.X. and Chen, Y.F. (2019) CoP Nanosheets *In-Situ* Grown on N-Doped Graphene as an Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *Electrochimica Acta*, **307**, 543-552. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.208>
- [6] Yu, B., Qi, F., Zheng, B.J., *et al.* (2018) Self Assembled Pearl Bracelet Like CoSe<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub>/CNT Hollow Architecture as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal Materials Chemistry*, **6**, 1655-1662. <https://doi.org/10.1039/C7TA08955D>
- [7] Liao, M., Feng, J., Luo, W., *et al.* (2012) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as Robust Water Oxidation Catalysts towards Remarkably Enhanced Photostability of a Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Photoanode. *Advanced Functional Materials*, **22**, 3066-3074. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102966>
- [8] Shen, S., Liu, G., Qi, Y., *et al.* (2015) Interface Engineering of a CoO<sub>x</sub>/Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Photocatalyst for Unprecedented Water Oxidation Performance under Visible-Light-Irradiation. *Angewandte Chemie. International Ed. in English*, **127**, 3090-3094. <https://doi.org/10.1002/ange.201409906>
- [9] Jiang, H.Q., Zhang, W., Zang, S.Y. and Zhang, W.L. (2019) Rh Nanospheres Anchored TaON@Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanophotocatalyst for Efficient Hydrogen Evolution from Photocatalytic Water Splitting under Visible Light Irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 24218-24227. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.166>
- [10] Chung, H.C. and Liu, C.P. (2006) Effect of Crystallinity and Preferred Orientation of Ta<sub>2</sub>N Films on Diffusion Barrier Properties for Copper Metallization. *Surface & Coatings Technology*, **200**, 3122-3126. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.012>
- [11] Chen, Z.L., Ha, Y., Liu, Y., *et al.* (2018) *In-Situ* Formation of Cobalt Nitrides/Graphitic Carbon Composites as Efficient Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *ACS Applied Materials Interfaces*, **10**, 7134-7144. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18858>
- [12] Wang, J.J., Ma, A.B., Li, Z.S., *et al.* (2015) Effects of Oxygen Impurities and Nitrogen Vacancies on the Surface Properties of the Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Photocatalyst: a DFT Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 23265-23272. <https://doi.org/10.1039/C5CP03290C>
- [13] Wang, L., Zhou, X., Nguyen, N., *et al.* (2016) Strongly Enhanced Water Splitting Performance of Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Nanotube Photoanodes with Subnitrides. *Advanced Materials*, **28**, 2432-2438. <https://doi.org/10.1002/adma.201505312>
- [14] Mink, J., Kristóf, J., Battisti, A.D., *et al.* (1995) Investigation on the Formation of RuO<sub>2</sub>-Based Mixed Oxide Coatings by Spectroscopic Methods. *Surface Science*, **335**, 252-257. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00439-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00439-4)