

六面体形Ta₂O₅@Ta₃N₅的熔盐辅助高温氮化控制合成及可见光解水析氢性能

张 京

哈尔滨师范大学化学化工学院, 黑龙江 哈尔滨
Email: 1947029528@qq.com

收稿日期: 2021年4月6日; 录用日期: 2021年4月21日; 发布日期: 2021年4月28日

摘 要

利用混合熔盐辅助高温氮化成功制备了六面体形Ta₂O₅@Ta₃N₅光催化剂。调控助熔剂种类、混合熔盐配比、Ta₂O₅与混合熔盐比例等工艺条件, 制备出六面体形Ta₂O₅, 确定最佳制备条件为NaCl和Na₂CO₃混合熔盐(摩尔比为1:1)作为助熔剂, Ta₂O₅和混合熔盐比例为1:3 (质量比), 再经过800℃氮化处理3 h, 仍保持六面体拓扑结构, 建立了分步控制合成工艺。以水热合成的无规则形貌Ta₂O₅为前驱体, 利用混合熔盐辅助技术, 经800℃氮化4 h制备出核壳异质结构的六面体形Ta₂O₅@Ta₃N₅, 建立了晶面控制与异质结构建同步控制合成工艺; 其光电流密度达到0.57 μA·cm⁻², 是前者(0.28 μA·cm⁻²)的2.03倍, 比课题组前期制备的无规则形貌Ta₂O₅@Ta₃N₅提高了一个数量级, 产氢活性为(709 μmol·g⁻¹·h⁻¹), 也远远高于无规则形貌Ta₂O₅@Ta₃N₅ (21.75 μmol·g⁻¹·h⁻¹)。六面体形貌的棱角改变体相电荷分布, 以及Ta₃N₅/Ta₂O₅异质结构的构筑有效促进了光生电子空穴分离, 提升了载流子分离效率, 为进一步实现表面空间选择性修饰助催化剂奠定了实验基础。

关键词

六面体, Ta₃N₅@Ta₂O₅, 异质结, 光催化, 析氢

Controlled Synthesis of Hexahedron Ta₂O₅@Ta₃N₅ by Molten-Salt-Assisted High-Temperature Nitridation and the Performance for Hydrogen Evolution from Water-Splitting by Visible Light

Jing Zhang

Abstract

Hexahedral Ta₂O₅@Ta₃N₅ photocatalyst was successfully prepared by high temperature nitriding assisted by mixed molten salt. Hexahedral Ta₂O₅ was prepared by adjusting the flux type, the ratio of mixed molten salt and the ratio of Ta₂O₅ to mixed molten salt and other technological conditions. The optimal preparation conditions were as follows: NaCl and Na₂CO₃ mixed molten salt (molar ratio: 1:1) as flux, and the ratio of Ta₂O₅ to mixed molten salt was 1:3 (mass ratio). After being nitridated at 800°C for 3 h, the hexahedral topological structure was still maintained. A step-by-step controlled synthesis process was established. Using the irregular morphology of Ta₂O₅ synthesized by hydrothermal method as precursor, the hexahedron Ta₂O₅@Ta₃N₅ with core-shell heterostructure was prepared by nitridation at 800°C for 4 h using mixed molten salt assisted technology. The synthesis process of crystal plane control and heterostructure construction was established. The photocurrent density reached 0.57 μA·cm⁻², which was 2.03 times that of the former (0.28 μA·cm⁻²), and was an order of magnitude higher than that of the previous irregular morphologies Ta₂O₅@Ta₃N₅. The activity of hydrogen production was 709 μmol·g⁻¹·h⁻¹, which was much higher than that of the irregular morphology (21.75 μmol·g⁻¹·h⁻¹). The edges and angles of the hexahedral morphology change the volume phase charge distribution, and the construction of Ta₃N₅/Ta₂O₅ heterostructure effectively promotes the hole separation of photogenerated electrons, improves the efficiency of carrier separation, and lays the experimental foundation for the further realization of surface space selective modification of co-catalyst.

Keywords

Hexahedral, Ta₂O₅@Ta₃N₅, Heterojunction, Photocatalysis, Hydrogen Evolution

Copyright © 2021 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

传统化石燃料燃烧引起了严重的能源短缺、环境污染以及气候变化。氢气燃烧产物是水，可储存、易运输，是绿色的清洁燃料[1]。利用半导体可见光催化分解水是最具发展前景的产氢技术。Ta₃N₅光催化剂可吸收拓展到 600 nm 的可见光，具有适合于整体水分解的带位置，带隙约为 2.1 eV，理论上太阳能转化为氢能效率可达 15.9%，是理想的可见光催化产氢材料[2]。但其存在载流子输运性差、载流子易复合，分离效率低、易光腐蚀稳定性能差等缺点，限制了其在光催化领域的实际应用。

光催化解水析氢过程中，光生电荷分离起关键性作用[3]。由于传输路径长或存在缺陷，它们在传输过程中很容易复合[4]。不同晶面的物理化学性质不同，纳米复合光催化材料的晶面控制技术是促进光生电荷的分离和转移的有效途径[5]，并且可以在不同的晶面上分散负载辅助催化剂。Teshima 及其合作者对熔盐辅助氮化生长氮氧化物晶体进行大量研究，并报道了一系列氮氧化物晶体，如 LaTiO₂N、BaTaO₂N、

BaNbO₂N 和 LaTaON₂ 等[6] [7]。采用助熔剂生长法成功地构建了 BaTaO₂N 的各向异性晶面({100}和{110}晶面) [8], 实现了空间电荷的有效分离, 光催化产氢活性比常规不规则形状样品的光催化产氢活性高出近 10 倍。

不同半导体材料耦合形成异质结可以有效提高光生电子空穴的分离与迁移效率。课题组[9] [10]前期通过高温氮化控制工艺构筑了 Ta₂O₅@TaON@Ta₃N₅ 多重异质结, 显著提升了光生载流子分离效率及可见光下光催化解水析氢活性。进而, 以 Rh³⁺-Ta₂O₅ 纳米颗粒为前驱体, 采用一步高温氮化还原技术, 制备了新型多重异质结构 Rh-Rh³⁺修饰 Ta₂O₅@TaON@Ta₃N₅ 纳米光催化剂, 进一步提升光生载流子分离效率及可见光下光催化解水析氢活性。

本文旨在通过晶面控制与异质结构建同步协同控制策略, 利用混合熔盐辅助高温氮化技术, 控制合成核壳异质结构的六面体形貌 Ta₂O₅@Ta₃N₅ 光催化剂, 对比研究分步控制合成工艺与同步控制合成工艺制得样品的形貌及电荷载流子分离效率, 并对优化产物的组成、结构及可见光解水析氢活性进行了表征, 为进一步开发高效 Ta₃N₅ 基光催化剂提供新思路。

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

试剂: TaCl₅ (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; NaCl (分析纯)、Na₂CO₃ (分析纯)、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 G²TF20, 美国 FEI 公司; 红外光谱仪 VERTEX 80, 美国布鲁克光谱仪器公司; 光电流测试 CHI660E 电化学工作站, 上海辰华有限公司; 产氢测试 Labsolar-IIIAG, 北京泊菲莱科技有限公司。

2.2. 六面体形 Ta₂O₅@Ta₃N₅ 纳米光催化剂的可控制备

2.2.1. 无规则形貌 Ta₂O₅ 前驱体的水热制备

Ta₂O₅ 前驱体的制备: 取 0.05 M 的 TaCl₅ 乙醇溶液于烧杯中, 在室温搅拌下加入 0.01 M NaOH 溶液, 2.28 M 0.5 mL HF 溶液, 待其持续搅 1 h 后将澄清的混合液转移到聚四氟乙烯反应釜中, 经 160°C 3 h 水热后冷却至室温, 洗涤过滤烘干。

2.2.2. 六面体形 Ta₂O₅@Ta₃N₅ 纳米光催化剂的分步控制合成

取一定量无规则形貌 Ta₂O₅ 样品, 加入一定量的助熔剂在玛瑙研钵中研磨 15 min 后, 在马弗炉中经高温煅烧, 改变下面(1)~(3)不同实验条件制得六面体形貌的 Ta₂O₅ 纳米光催化剂。

- 1) 助熔剂种类: NaCl、Na₂CO₃、NaCl + Na₂CO₃ (摩尔比为 1:1)
- 2) 混合熔盐不同比例: NaCl + Na₂CO₃ (摩尔比分别为 1:1、1:2、2:1)
- 3) Ta₂O₅ 与混合熔盐相对比例: 2:1、1:1、1:2、1:3

再经 800°C 氮化 3 h 得到六面体形貌 Ta₂O₅@Ta₃N₅ 样品, 记为 Ta₂O₅@Ta₃N₅-分步。

2.2.3. 六面体形 Ta₂O₅@Ta₃N₅ 纳米光催化剂的同步控制合成

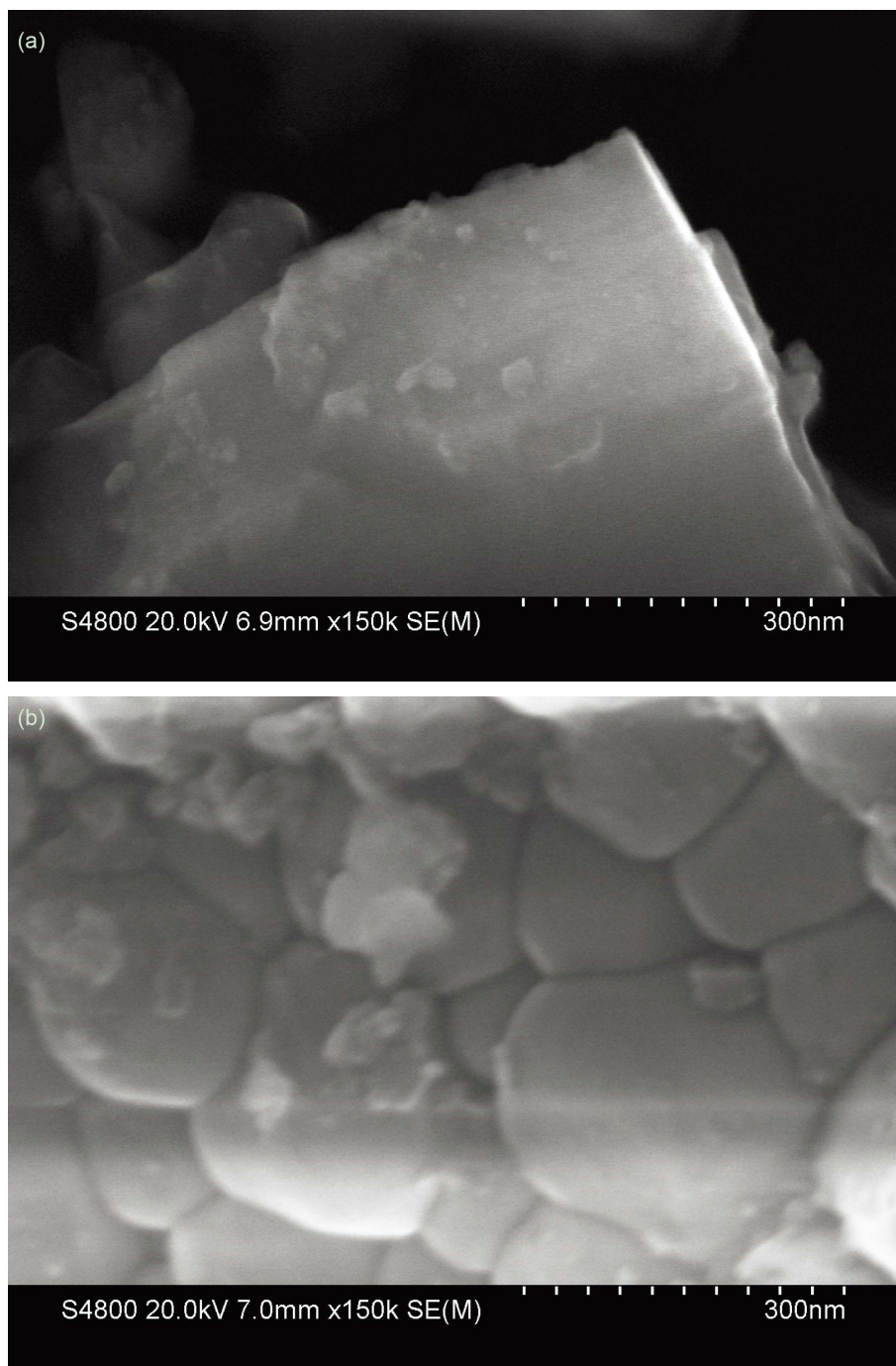
取一定量无规则形貌 Ta₂O₅ 样品, 加入一定量 NaCl + Na₂CO₃ (摩尔比为 1:1), 与 Ta₂O₅ 样品质量比为 1:3, 在玛瑙研钵中研磨 15 min 后平铺在刚玉瓷舟中, 放置于管式炉中通入氨气, 经 800°C 氮化 4 h, 得到六面体形貌 Ta₂O₅@Ta₃N₅ 样品, 记为 Ta₂O₅@Ta₃N₅-同步。

3. 结果与讨论

3.1. 六面体形 Ta_2O_5 纳米光催化剂制备工艺研究

3.1.1. 助熔剂种类对 Ta_2O_5 形貌的影响

图 1 为不同助熔剂制备 Ta_2O_5 纳米光催化剂的 SEM 图像。结果表明, $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (摩尔比为 1:1) 混合熔盐作为助熔剂, Ta_2O_5 样品出现了明显的六面体形貌, 但并不完整。可见 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (摩尔比为 1:1) 混合熔盐为较合适的熔盐体系。



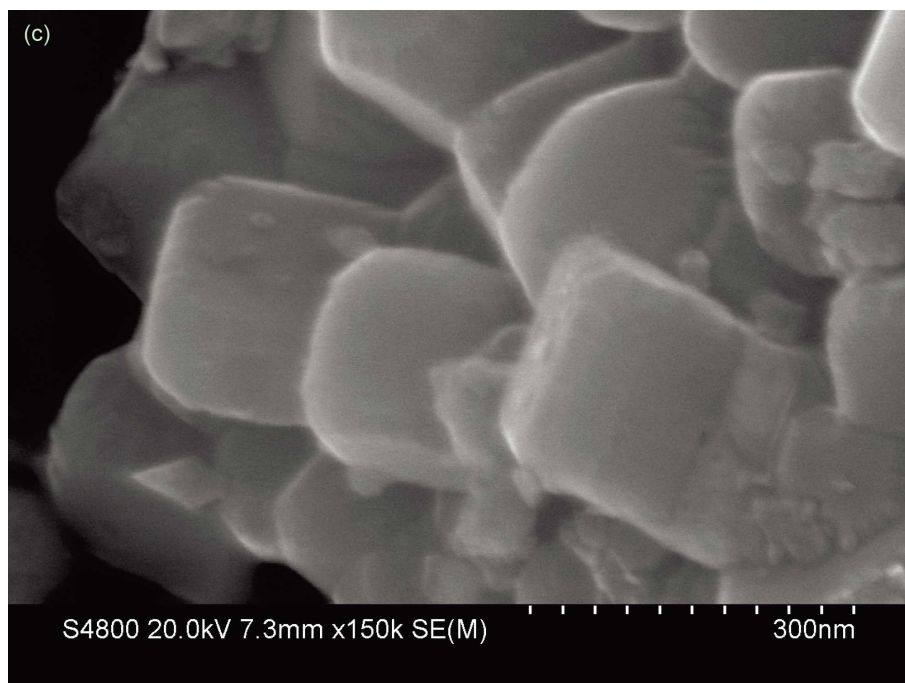
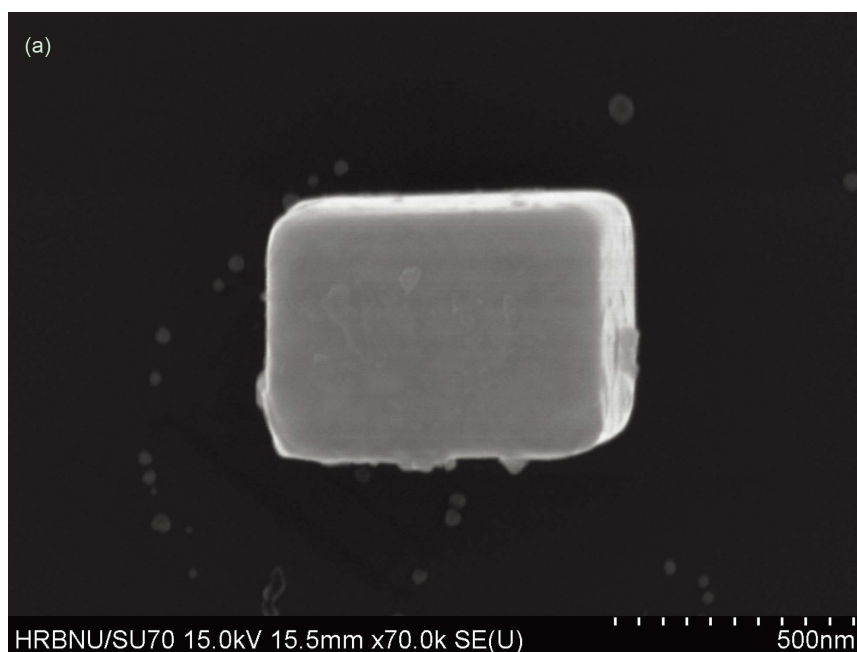


Figure 1. SEM images of Ta₂O₅ samples prepared by (a) NaCl (b) Na₂CO₃ (c) Na₂CO₃: NaCl molar ratio 1:1

图 1. 熔盐分别为(a) NaCl (b) Na₂CO₃ (c) Na₂CO₃:NaCl 摩尔比 1:1 所制得 Ta₂O₅ 纳米光催化剂 SEM 图像

3.1.2. 混合熔盐对比对 Ta₂O₅ 形貌的影响

图 2 为 Na₂CO₃ 和 NaCl 混合熔盐不同比例制备 Ta₂O₅ 纳米光催化剂的 SEM 图像。结果表明都有一定的六面体形貌或棱角出现，Na₂CO₃ 和 NaCl 摩尔比为 1:1 时，Ta₂O₅ 样品的六面体形貌最为均匀。可见，Na₂CO₃ 和 NaCl 摩尔比为 1:1 为最佳比例。



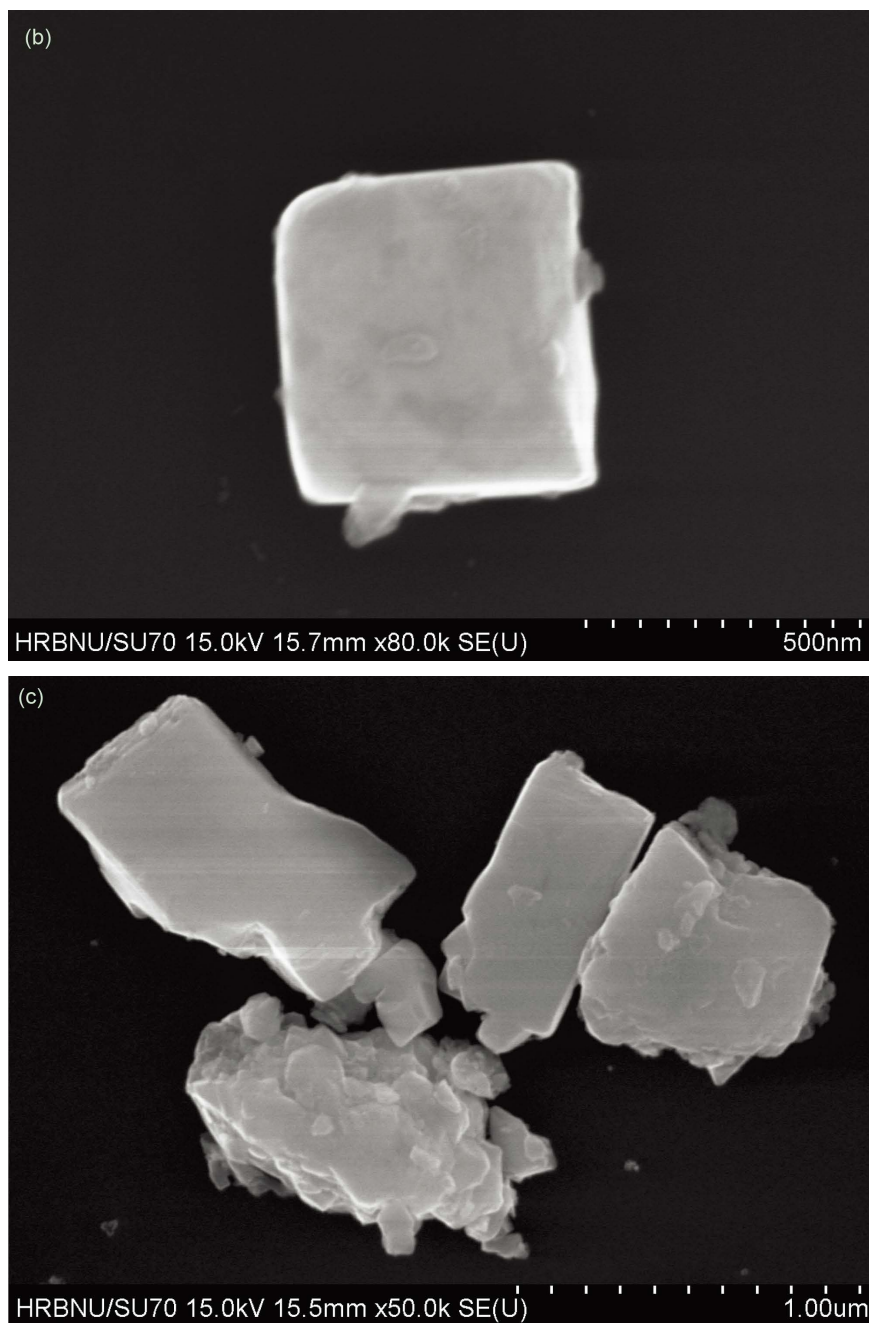
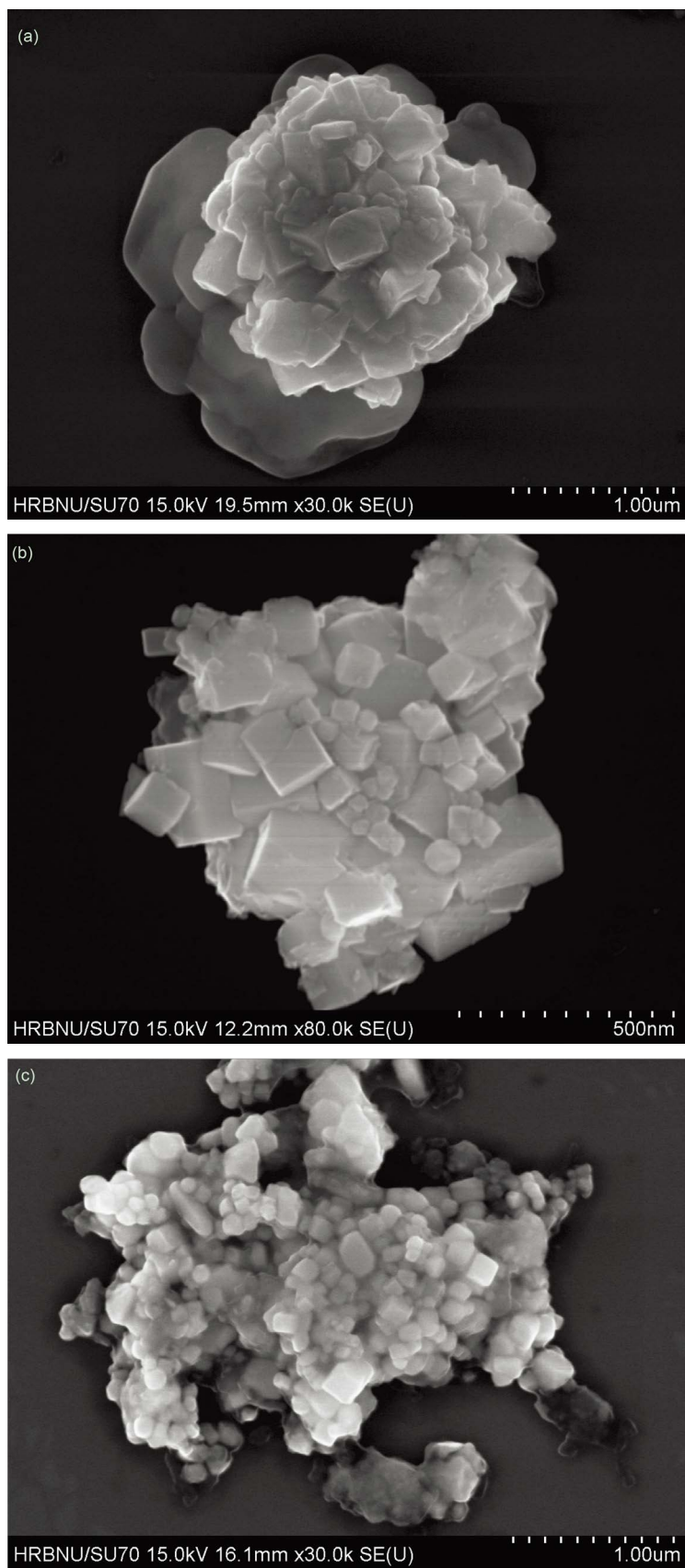


Figure 2. SEM images of as-prepared Ta₂O₅ samples under the mixed-molten-salt NaCl:Na₂CO₃ molar ratio of (a) 1:1 (b) 1:2 (c) 2:1

图 2. 混合熔盐 NaCl:Na₂CO₃ 摩尔比分别为(a) 1:1 (b) 1:2 (c) 2:1 所制得 Ta₂O₅ 样品的 SEM 图像

3.1.3. Ta₂O₅ 与混合熔盐比例对 Ta₂O₅ 形貌的影响

图 3 为 Ta₂O₅ 和混合熔盐不同相对比例制备 Ta₂O₅ 纳米光催化剂的 SEM 图像。其中 Ta₂O₅ 和混合熔盐比为 2:1 时，样品出现了棱角；比例达到 1:1 时，六面体形貌更加完整；比例达到 1:2 时，棱角趋于消失，呈聚集态；当比例为 1:3 时，Ta₂O₅ 呈现出相对均匀、分散且粒径较小(约 60 nm)的六面体形貌。因而，确定 Ta₂O₅ 和混合熔盐的最佳比例为 1:3。



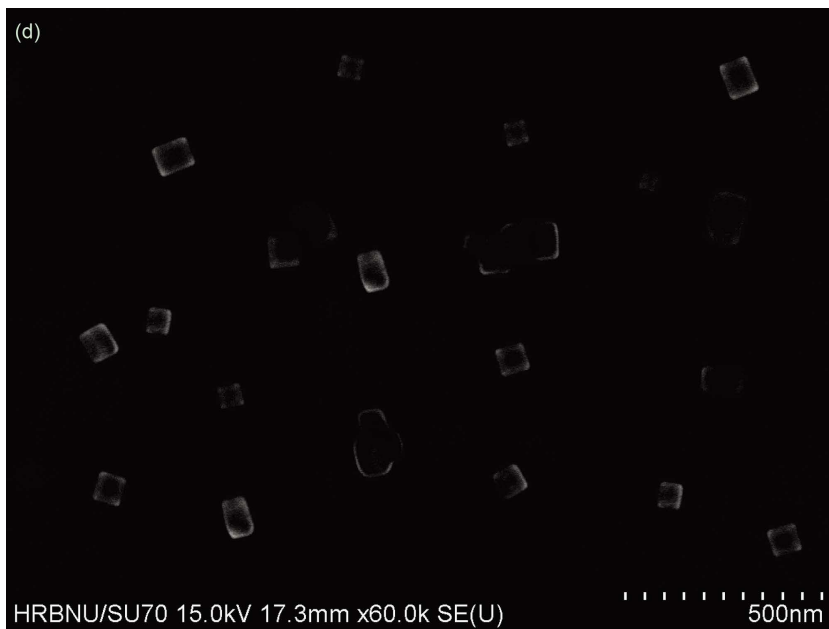
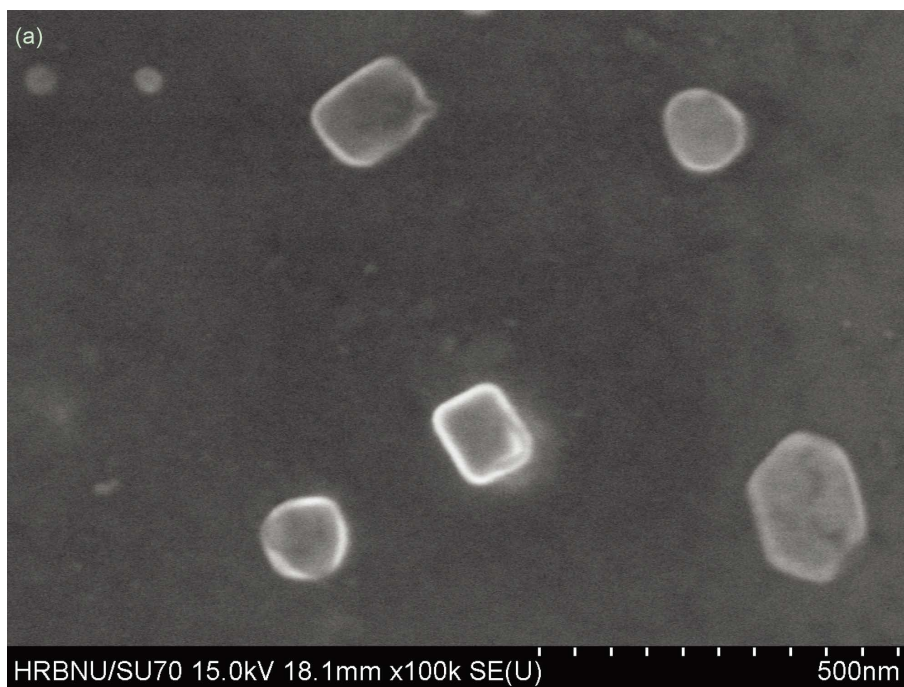


Figure 3. SEM images of Ta₂O₅ nano-photo catalysts with the relative ratios of Ta₂O₅ and mixed-molten-salt of (a) 2:1 (b) 1:1 (c) 1:2 (d) 1:3

图 3. Ta₂O₅ 和混合熔盐比例分别为(a) 2:1 (b) 1:1 (c) 1:2 (d) 1:3 所制得的 Ta₂O₅ 纳米光催化剂的 SEM 图像

3.2. 六面体形 Ta₂O₅@ Ta₃N₅ 纳米光催化剂制备工艺的对比研究

图 4 为六面体形 Ta₂O₅@Ta₃N₅-分步合成样品以及六面体形 Ta₂O₅@Ta₃N₅-同步合成样品的 SEM 图像，结果表明分步合成工艺与同步合成工艺，均能制得分散性能优异六面体形貌 Ta₂O₅@Ta₃N₅ 纳米光催化剂。



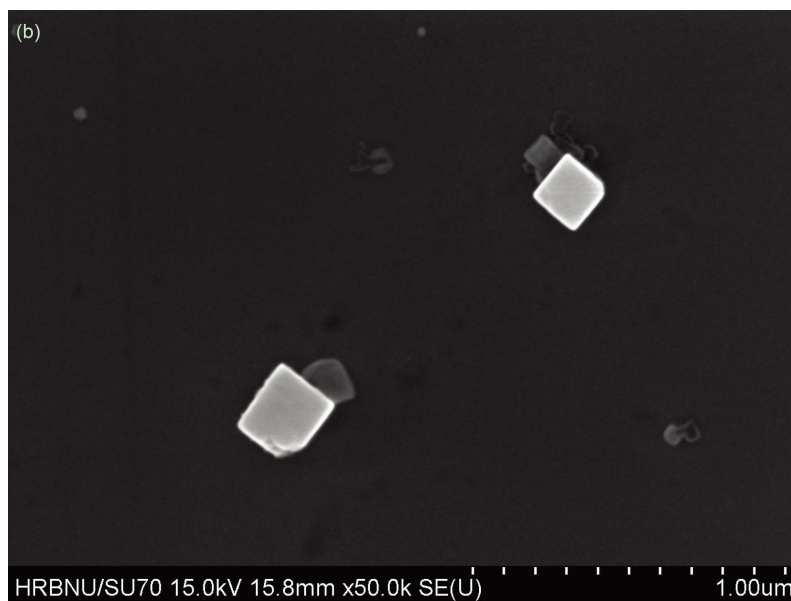


Figure 4. SEM image of (a) step by step synthesis of hexahedron $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ (b) simultaneous synthesis of hexahedron $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$

图 4. (a) 分步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$, (b) 同步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 的 SEM 图像

为此, 进一步研究了不同工艺条件对制备样品的光电流行为的影响。图 5 为直接高温氮化制备的无规则形貌 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品、分步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品以及同步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的光电流密度曲线。结果表明, 同步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的光电流达到 $0.57 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是分步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品的 2.03 倍, 远高于直接高温氮化制备的 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 样品 ($0.01 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), 光电流提升了一个数量级, 载流子分离效率显著提升。

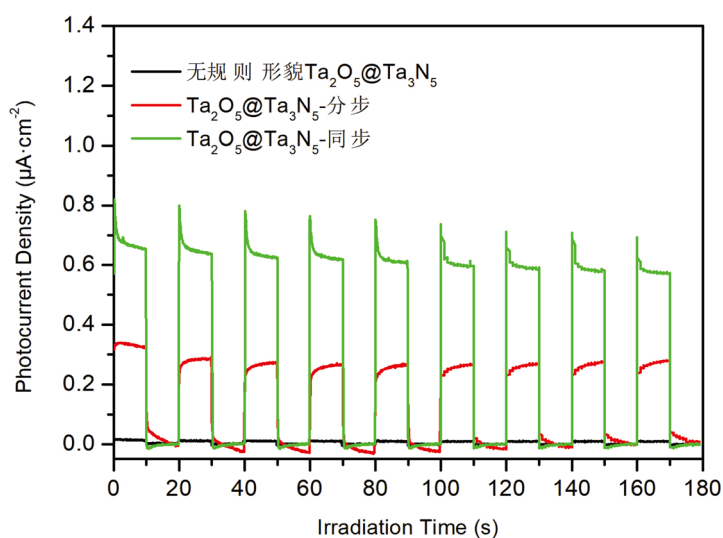


Figure 5. The photocurrent density curves of irregular morphology $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$, step by step synthesis of hexahedron $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ and simultaneous synthesis of hexahedron $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$

图 5. 无规则形貌 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ 、六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ -分步以及六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@Ta_3N_5$ -同步光电流密度曲线

3.3. 同步控制合成的六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 的组成结构表征

3.3.1. XRD 分析

通过 XRD 研究了同步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 结构, 由图 6 可以观察到, 位于 17.25° 、 24.42° 、 31.35° 、 34.97° 、 35.94° 、 39.27° 的主要衍射峰对应 Ta_3N_5 的(002)、(110)晶格面(JCPDS No.19-1291)以及(-203)、(004)、(113)和(-402)晶面(JCPDS No.79-1533), 即主相为 Ta_3N_5 。而 29.94° 、 53.52° 出现了 Ta_2O_5 的(220)和(004)晶面(JCPDS No.54-0432)的弱衍射峰, 源于样品核芯未氮化的 Ta_2O_5 , $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品符合核壳结构特征[9] [10]。

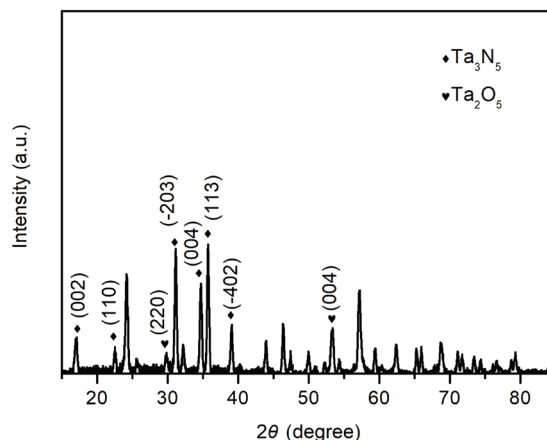


Figure 6. X-ray diffraction patterns of simultaneous synthesis of hexahedron $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$

图 6. 同步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 的 X 射线衍射图

3.3.2. FT-IR 分析

为了考查样品表面键合情况, 同步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 的 FT-IR 光谱如图 7 所示。在 899 cm^{-1} 、 493 cm^{-1} 和 461 cm^{-1} 处的特征峰为 Ta_2O_5 的振动峰。对于氮化样品, 877 cm^{-1} 、 789 cm^{-1} 和 562 cm^{-1} 处的特征峰为 Ta-N 键振动峰。在 1639 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 附近出现的吸收峰, 源于样品表面羟基的弯曲振动和残余- CH_3 的剪切振动[11], 说明表面残留一定的有机物污染物。

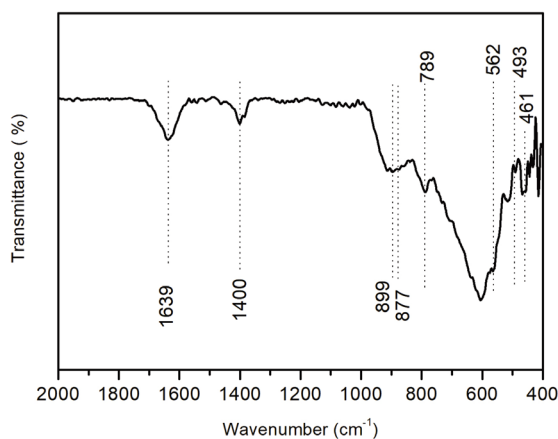


Figure 7. FT-IR spectra of simultaneous synthesis of hexahedron $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$

图 7. 同步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 的 FT-IR 光谱图

3.3.3. TEM 分析

利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对同步合成六面体 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 微观结构进行研究。如图 8 所示, HRTEM 图像中出现 0.225 nm 和 0.143 nm 的条纹间距, 对应 $\text{Ta}_2\text{O}_5(0016)$ (JCPDS No.33-1391)晶面和 (262) JCPDS No.54-0514)晶面; 0.297 nm、0.254 nm 和 0.285 nm 的晶格条纹, 对应 $\text{Ta}_3\text{N}_5(025)$ 、(004)和(023)晶面(JCPDS No.19-1291), 样品表面为 Ta_3N_5 , 核芯为 Ta_2O_5 , 证实成功构筑了 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 异质结构。

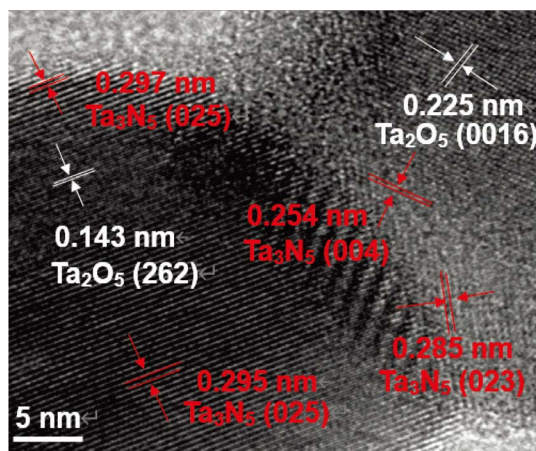


Figure 8. HRTEM image of simultaneous synthesis of hexahedron $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$

图 8. 同步合成六面体 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品的高分辨率透射电子显微镜 HRTEM 图像

3.4. 可见光催化解水析氢活性

在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)照射下, 测试了无规则形貌 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 、分步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 以及同步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 在 20% 甲醇水溶液中的光催化解水析氢活性, 同步六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 可见光解水析氢活性高达 $709 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比分步合成六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ ($350 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)提升了一倍, 远高于无规则形貌 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ ($21.75 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。与其光电流变化规律一致, 说明该样品可见光解水析氢活性的显著提升应主要归因于光生载流子分离效率的提高。

4. 结论

采用混合熔盐辅助技术控制合成了六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 纳米光催化剂。建立了分步控制合成工艺: NaCl 和 Na_2CO_3 混合熔盐摩尔比为 1:1, Ta_2O_5 和混合熔盐质量比为 1:3, 制备出六面体形 Ta_2O_5 , 进而经 800°C 氮化 3 h 处理, 依旧保持六面体拓扑结构; 建立了晶面控制与异质结构建同步控制合成工艺: 以无规则形貌 Ta_2O_5 为前驱体, 混合熔盐辅助 800°C 氮化处理 4 h 制备出了六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 样品, 其光电流高达 $0.57 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是前者的 2.03 倍, 远高于课题组前期制备的无规则形貌 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$; 其可见光解水析氢活性高达 $709 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 远高于无规则形貌 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ ($21.75 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)。 $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 核壳异质结构与六面体形 $\text{Ta}_2\text{O}_5@ \text{Ta}_3\text{N}_5$ 的各向异性晶面有效促进了电荷载流子分离与迁移, 协同提升了可见光催化析氢活性, 为进一步开发高性能 Ta_3N_5 基光催化新材料奠定基础。

参考文献

- [1] Kuang, P.Y., Sayed, M., Fan, J.J., Cheng, B. and, Yu, J.G. (2020) 3D Graphene-Based H_2 -Production Photocatalyst and Electrocatalyst. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1903802. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903802>

-
- [2] Lin, L.H., Hisatomi, T., Chen, S.S., Takata, T. and Domen, K. (2020) Visible-Light-Driven Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Challenges. *Trends in Chemistry*, **2**, 813-824. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.06.006>
- [3] Chen, S.S., Takata, T. and Domen, K. (2017) Particulate Photocatalysts for Overall Water Splitting. *Nature Reviews Materials*, **2**, Article ID: 17050. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.50>
- [4] Chen, S.S., Qi, Y., Li, C., Domen, K. and Zhang, F.X. (2018) Surface Strategies for Particulate Photocatalysts toward Artificial Photosynthesis. *Joule*, **2**, 2260-2288. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.030>
- [5] Ong, W.J., Tan, L.L., Chai, S.P., Yong, S.T. and Mohamed, A.R. (2014) Highly Reactive {001} Facets of TiO₂-Based Composites: Synthesis, Formation Mechanism and Characterization. *Nanoscale*, **6**, 1946-2008. <https://doi.org/10.1039/c3nr04655a>
- [6] Kawashima, K., Hojamberdiev, M., Wagata, H., Yubuta, K., Oishi, S. and Teshima, K. (2015) Chloride Flux Growth of La₂TiO₅ Crystals and Nontopotactic Solid-State Transformation to LaTiO₂N Crystals by Nitridation Using NH₃. *Crystal Growth & Design*, **15**, 333-339. <https://doi.org/10.1021/cg501397x>
- [7] Zhang, L., Song, Y., Feng, J.Y., Fang, T., Zhong, Y.J., Li, Z.S. and Zou, Z.G. (2014) Photoelectrochemical Water Oxidation of LaTaON₂ under Visible-Light Irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 7697-7704. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.177>
- [8] Luo, Y., Suzuki, S., Wang, Z., Yubuta, K., Vequizo, J.J.M., Yamakata, A., Shiiba, H., Hisatomi, T., Domen, K. and Teshima, K. (2019) Construction of Spatial Charge Separation Facets on BaTaO₂N Crystals by Flux Growth Approach for Visible-Light-Driven H₂ Production. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 22264-22271. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03747>
- [9] Jiang, H.Q., Zhang, W., Zang, S.Y. and Zhang, W.L. (2019) Rh Nanospheres Anchored TaON@Ta₂O₅ 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] Zhang, W.L., Jiang, H.Q., Zhang, W. and Zang, S.Y. (2020) Constructing Rh-Rh³⁺ Modified Ta₂O₅@TaON@Ta₃N₅ with Special Double n-n Mutant Heterojunctions for Enhanced Photocatalytic H₂-Evolution. *RSC Advances*, **10**, 29424. <https://doi.org/10.1039/D0RA02214D>
- [11] Wang, L., Zhang, B.B. and Rui, Q. (2018) Plasma-Induced Vacancy Defects in Oxygen Evolution Cocatalysts on Ta₃N₅ Photoanodes Promoting Solar Water Splitting. *ACS Catalysis*, **8**, 10564-10572. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03111>