



Research
Green Chemical Engineering—Review

钽基氮氧化物——窄带隙光催化剂用于太阳能制氢

肖慕, 王松灿, Supphasin Thaweesak, 罗彬, 王连洲

Nanomaterials Center, School of Chemical Engineering, and Australian Institute for Bioengineering and Nanotechnology, The University of Queensland, Brisbane, QLD 4072, Australia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 February 2017

Revised 4 May 2017

Accepted 5 May 2017

Available online 22 May 2017

关键词

钽基光催化剂

窄带隙

分解水

氢

摘要

光催化分解水可以将太阳能直接转化为氢能,是一种有效利用太阳能的途径。开发用于太阳能制氢的高效且稳定的光催化剂是光催化研究领域的重要目标之一。钽基氮氧化物具有窄的带隙宽度,并且光生电子和空穴的势能足够用来分解水,因此该类光催化剂最有可能实现太阳能制氢。到目前为止,全世界的研究小组对钽基氮氧化物光催化剂进行了系统而深入的研究,取得了大量的成果。然而,钽基氮氧化物的太阳能制氢效率还远远低于理论值。如何更好地设计这些材料进而提高其太阳能制氢效率这一命题是十分重要和有意义的。本文总结了钽基氮氧化物用于光催化制氢的研究和发展过程,着重分析了用于提高光催化分解水效率的各种方法。最后,探讨了窄带隙钽基氮氧化物光催化分解水研究领域的未来发展趋势。

© 2017 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of the Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

随着全球日益严重的环境和能源危机,开发新的可再生能源迫在眉睫。作为一种清洁并且储量丰富的可再生能源,太阳能是最有可能替代化石燃料的新能源之一。氢能消耗时释放能量的密度是 $120 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$,并且水是唯一的副产物,说明氢气是一种高效和清洁的能源载体[1–3]。光催化分解水将太阳能储存在氢气中,是一种简单而绿色的太阳能转化途径[2–4]。因此在过去的几十年中光催化分解水研究领域吸引了全球的研究热潮。大量的材料被尝试用于光催化分解水,希望能够实现超过10%(商业化标准)的太阳能转化效率[5–10]。到目前为止,一些材料体系可以实现全分解水,但是其中的大多数都只能在紫外光下工作(紫外光占太阳光总量

的4%)[11–14],只有非常有限的几种材料体系能够在可见光下工作,比如 $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ($x = 0 \sim 0.2$)[15]、 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ [16]、 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Ge})(\text{N}_2\text{O}_x)$ [17]、 TaON [18]、 C_3N_4 [19,20]和 $\text{LaMg}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_{1+3x}\text{N}_{2-3x}$ ($x = 0 \sim 2/3$)[21]。然而,这些光催化剂分解水的效率还远远低于工业应用的要求。许多过渡金属硫化物(硫化镉、硒化镉、铜铟硫)能够吸收可见光并且展现出了高效的光催化制氢性能[22–24]。然而,大多数硫化物在光催化反应过程中会出现光腐蚀,从而损害了光催化剂的长期稳定性。因此如何更好地设计和开发价格低廉、稳定的光分解水催化剂是非常重要的。

鉴于已经有大量的光催化分解水综述发表[6,7,11,12,25–35],这里我们只对光催化分解水的基本过程做一个简单的介绍。如图1所示,光催化分解水的主

* Corresponding author.

E-mail address: l.wang@uq.edu.au

要步骤如下。

(1)光子的吸收和电子空穴对的产生。在这个过程中，只有能量大于光催化剂带隙宽度的光子才能有效地激发催化剂。一旦被激发，电子从催化剂的价带(valence band,VB)跃迁到导带(conduction band,CB)，留下空穴在价带中。光生电子和空穴诱导水的氧化还原反应，电子和空穴分别用于产氢和产氧。如图2所示，光催化剂的价带和导带势能是决定光催化反应能否发生的关键。导带底要低于产氢势能(0 V vs. 标准氢电极)，同时价带顶要高于产氧势能(1.23 V)。否则，光催化剂只能在牺牲剂的存在下实现半反应分解水产氢或者产氧，这会大大增加太阳能制氢的成本。

(2)载流子的分离和传输。光生电子空穴对分离后迁移到催化剂表面参与水的氧化还原反应。在这一过程中，载流子极易在催化剂体内和表面发生复合，不利于光催化反应。

(3)表面化学反应。光生载流子在催化剂表面的活性位与水发生反应产生氢气或氧气。

鉴于商业化应用对太阳能制氢反应提出了10%的转化效率的要求，最大化上面提到的三步中的每一步的效

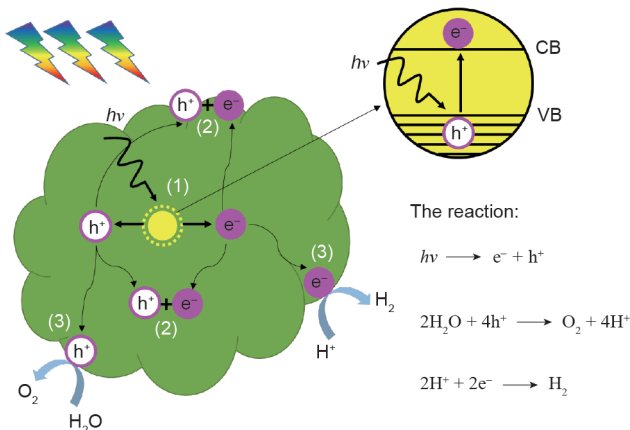


图1. 光催化分解水的过程示意图。CB: 导带; VB: 价带。

率对于开发高效的光催化剂是极其重要的[1,36–38]。光催化剂的理论太阳能制氢效率取决于自身的带隙宽度，因为只有能量大于带隙宽度的光子才能够被光催化剂吸收和利用。理论而言，光催化剂带隙宽度的最小值是1.23 eV；然而由于实际过程中存在热力学损失(约0.4 eV)和动力学损失(约0.4 eV)，通常全分解水需要至少2 eV的带隙宽度[11]。对于带隙宽度在2.0~2.5 eV范围内的光催化剂，在模拟太阳光(air mass 1.5 global,AM 1.5G)照射下的理论制氢效率是10%~16%[39]。这里，我们定义窄带隙光催化剂为带隙宽度小于或等于2.5 eV(对应约500 nm的光吸收)的光催化剂。

钼基氮氧化物光催化剂的带隙宽度从1.9 eV到2.5 eV，同时能带位置满足分解水的势能要求，所以被认为是非常有潜力实现高效光分解水制氢的一组光催化剂[39]。在过去的十几年中，钼基氮氧化物光催化的研究取得了巨大的发展和进步，然而，其太阳能制氢效率仍然低于1%[40–45]。一个主要的原因是这些光催化剂分解水的产氧能力远高于其产氢能力[40,46–48]。光催化分解水过程是一个水的氧化还原的协同体系，钼基氮氧化物相对弱的还原能力不可避免地抑制了全分解水反应。因此提高钼基氮氧化物光催化剂的还原能力对于实现其光催化全分解水有着重大意义。此外，表面缺陷和自氧化都会损害钼基氮氧化物光催化剂的长期稳定性。本文详细总结了关于窄带隙钼基氮氧化物光催化剂分解水的最新研究进展，尤其是对钼基氮氧化物光催化剂制氢的近期研究成果进行了分析与讨论。最后总结并展望了钼基氮氧化物光催化剂未来的研究和发展方向。

2. 钼基窄带隙光催化剂

钼基氮氧化物光催化剂是一个大家族，目前的主要研究热点集中在Ta₃N₅、TaON、LaTaON₂以及ATaO₂N(A

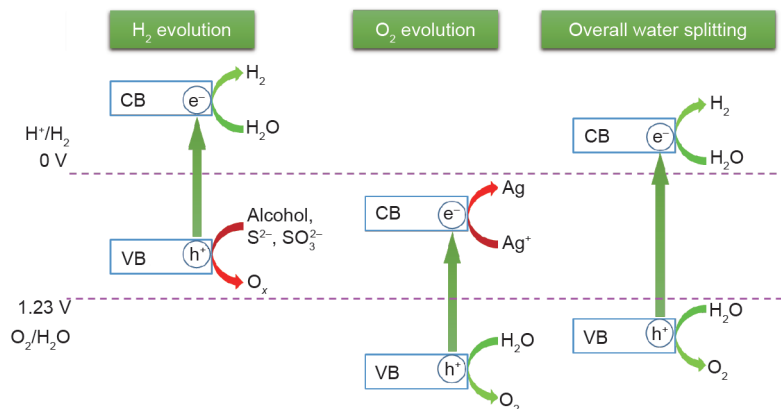


图2. 半导体光催化剂分解水反应的机理。

= Ca, Sr, Ba), 它们都具有适用于水的氧化还原反应的窄带隙和合适的能带位置[49]。其中, 对 Ta_3N_5 和TaON的研究已经取得了10%的水氧化量子效率和9.5%的水还原量子效率[43,47,48]。研究人员还发现, $BaTaO_2N$ 通过在表面与 $BaZrO_3$ 形成固溶体, 能够在没有牺牲剂的情况下实现分解水制氢, 同时通过表面改性和合适的助催化剂担载TaON实现了光催化全分解水性能[18,50]。此外, 研究表明, 当在表面上加载Rh-Cr双金属氧化物助催化剂时, $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ 和 $CaTaO_2N$ 可以实现光催化全分解水[51]。所有这些发现都表明钽基氮氧化物窄带隙光催化剂用于实现高效太阳能分解水的巨大潜力。

2.1. 钽基氮氧化物的基本性质

由于已经有不少的综述文章从理论和实验两方面介绍了钽基氮氧化物的基本参数、光学和电学性质[14,30,41,42,52,53], 因此在这里我们只简单介绍一下其中与光催化反应相关的基本性质。表1[49]列出了几种典型的钽基氮氧化物, 其中, Ta_3N_5 和TaON分别具有黑钽石和斜钽石结构, 而其他几种都具有钙钛矿结构。带隙宽度从1.9 eV到2.5 eV, 最长可吸收660 nm波长的光。导带底和价带顶的位置是影响光催化分解水能否发生的关键因素。Domen等[54]通过结合紫外光电子能谱和电化学测试确定了 Ta_3N_5 和TaON的导带底和价带顶位置。

表1 几种典型的钽基氮氧化物光催化剂[49]。

Compound	Crystal structure	Absorption edge (nm)	Bandgap (eV)
Ta_3N_5	Anosovite	600	2.1
TaON	Baddelyite	510	2.4
$LaTaON_2$	Perovskite	640	1.9
$CaTaO_2N$	Perovskite	510	2.4
$SrTaO_2N$	Perovskite	570	2.2
$BaTaO_2N$	Perovskite	660	1.9

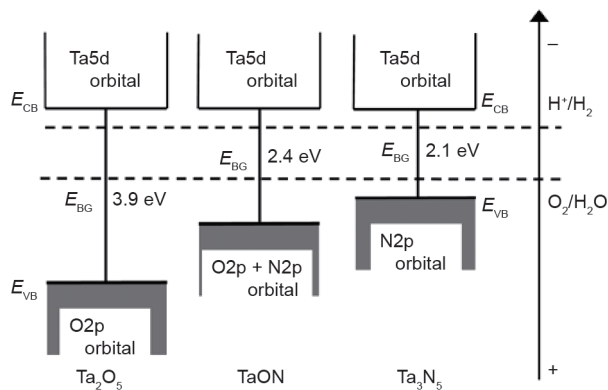


图3. Ta_2O_5 、TaON和 Ta_3N_5 的能带结构示意图[54]。

如图3[54]所示, Ta_3N_5 和TaON的导带底位置在pH为0时(vs.标准氢电极)分别约为-0.3 eV和-0.5 eV, 而价带顶分别约为1.6 eV和2.1 eV, 说明 Ta_3N_5 和TaON能够被用来进行水的氧化还原反应。此外, Balaz等[55]结合紫外可见光谱、开尔文探针力显微镜和阴极荧光光谱对钙钛矿型钽基氮氧化物($ATaO_2N$, A = Ca, Sr, Ba)的能带位置进行了标定。如图4所示, 除 $PrTaO_2N$ 以外的其他材料的价带顶的位置都高于分解水产氧势能, 而导带底的位置都高于分解水产氢势能。基于对其能带结构和光催化分解水反应的研究, 钽基氮氧化物有望被设计成高效的太阳能制氢光催化剂。

2.2. 钽基氮氧化物的制备

一般来说, 钽基氮氧化物是由钽基氧化物作为前驱体、氨气作为氮源高温氮化合成的[14]。对于 Ta_3N_5 和TaON, 其前驱体 Ta_2O_5 的制备方法已经有许多的报道, 包括均相沉淀、反应溅射、原子层沉积和气相水热法[56–61]。对于钙钛矿型钽基氮氧化物, 通常采用固态反应来合成相应的氧化物前驱体。将氧化物前驱体转换成氮氧化物的关键步骤是在氨气气氛中的高温热处理过程。这一过程中的氮化条件, 如温度、压力和前驱体, 对于光催化性能有重要的影响[62–64]。

在氮化过程中, 氧原子被氮原子取代。氮化温度、持续时间和氨气流量决定了最终的产物。当用 Ta_2O_5 作为前驱体时, 低温、短时间和低氨气气流条件下反应会比较缓慢, 部分O原子被N原子取代, 得到的最终产物是TaON。如果要获取 Ta_3N_5 , 需要更高的温度(> 850 °C)、更长的氮化时间(> 10 h)和较高的氨气流量(> 20 mL·min⁻¹)。关于氮化温度对 Ta_3N_5 光催化性能的影响研究人员已经进行了系统的研究[62]。比如在氮化过程中, 固定保温时间和氨气气体流量, 当氮化温度高

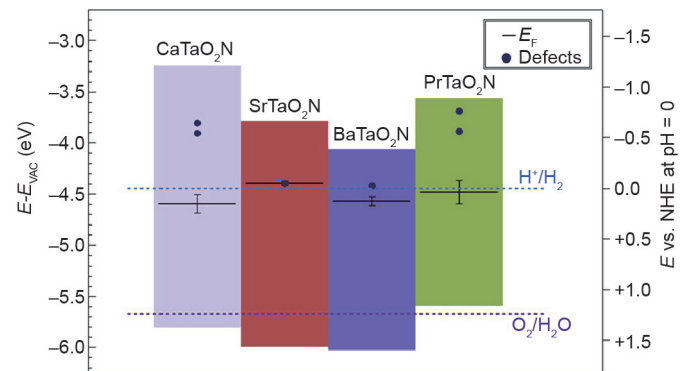


图4. 钙钛矿型钽基氮氧化物的能带结构示意图[55]。 E_F : 费米能级; E_{vac} : 真空能级。

于850℃时, 就可以获得 Ta_3N_5 ; 进一步将温度升高至950℃, Ta_3N_5 的结构和光学性能没有明显变化; 然而, 将温度升高到1000℃时, 会有低价态钽形成, 这可以通过在UV-Vis光吸收光谱中观察到的亚带隙吸收得到证实(图5)[62]。低价态钽作为复合中心, 含有这种缺陷的样品会显示较差的光催化性能。因此适当的氮化温度对于获得具有良好的结晶度和纯相的 Ta_3N_5 是十分重要的。

压力是影响钽基氮氧化物的光催化性能的另一个重要因素[65]。Kishida和Watanabe[64]研究了压力对 Ta_3N_5 的光催化制氢反应的影响。结果表明, 在高压氨气热处理(> 50 MPa)条件下获得的 Ta_3N_5 显示出更高的光催化制氢效率。他们认为性能的提高主要归因于表面缺陷的减少, 从而减少了表面复合而且有助于电子到表面活性位点(铂助催化剂或表面 H^+)的传输。通常认为高的缺陷密度在半导体的光吸收谱中会引起比半导体本身吸收带边更长的波长吸收[46,66–68]。用压力为50 MPa的氮化

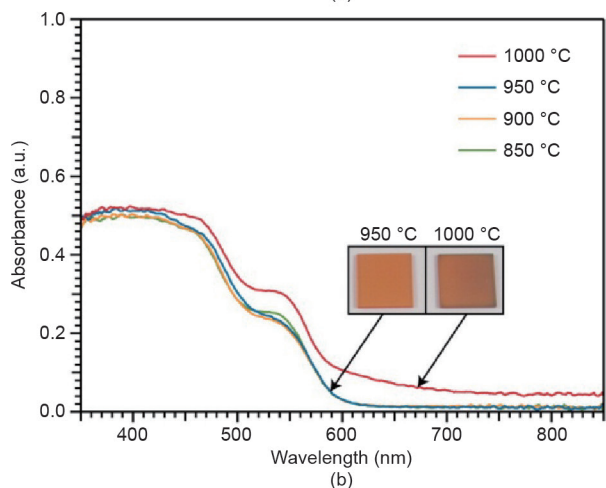
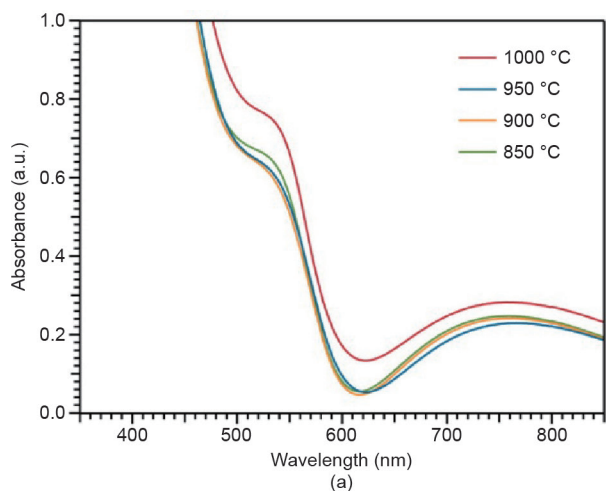


图5.不同温度条件下制备的 Ta_3N_5 的紫外可见光吸收谱。(a)透射模式; (b)积分球模式,其中插入的图片是950℃和1000℃下得到的 Ta_3N_5 薄膜[62]。

过程制备的 Ta_3N_5 具有最低的吸收强度和最高的光催化活性(图6)[64]。因此高压氨热处理是一种抑制钽基氮氧化物系光催化剂表面缺陷、提高其光催化活性的有效途径。

除了压力外, 助熔剂氮化法也是一种制备高结晶 Ta_3N_5 光催化剂的有效方法。Domen等[69]对制备 Ta_3N_5 的助熔剂氮化法进行了系统研究。在采用 Ta_2O_5 或 $TaCl_5$ 作为前驱体的氮化过程中加入锌、NaCl或者 Na_2CO_3 作为助熔剂。他们发现在氮化过程中引入NaCl或者 Na_2CO_3 作为助熔剂会导致纳米颗粒的形成。当 $TaCl_5$ 与NaCl一起氮化时, 获得了良好结晶的 Ta_3N_5 纳米颗粒(图7)[69]。同时, 可以通过改变氮化温度来控制颗粒的粒

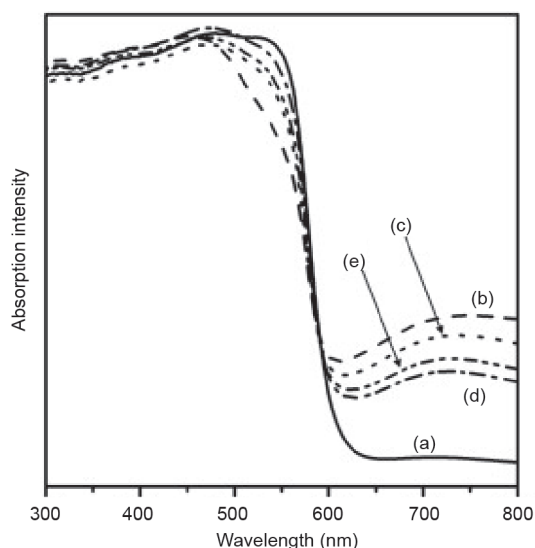


图6.不同压力条件下制备的 Ta_3N_5 的紫外可见光吸收谱。(a)普通 Ta_3N_5 ; (b)~(e)样品在823 K下处理5 h: (b)10 MPa N_2 , (c)10 MPa NH_3 , (d)50 MPa NH_3 , (e)100 MPa NH_3 [64]。

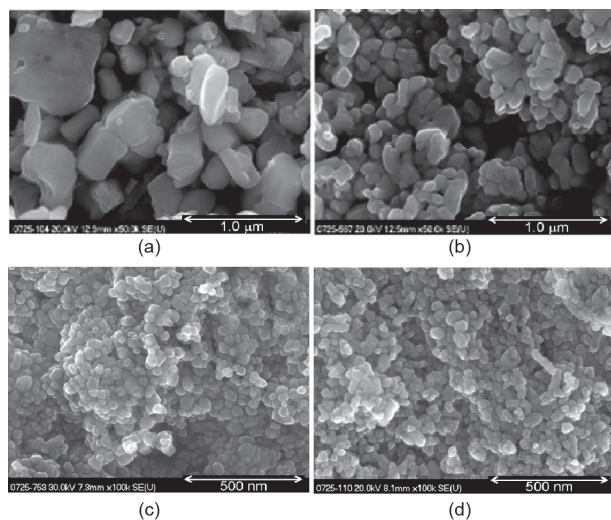


图7.采用助熔剂氮化法在不同条件下制备的 Ta_3N_5 的扫描电子显微镜图像。(a) Ta_2O_5 -NaCl (850℃, 10 h); (b) Ta_3N_5 -NaCl (850℃, 10 h); (c) $TaCl_5$ -NaCl (800℃, 10 h); (d) $TaCl_5$ -Zn (800℃, 10 h)[69]。

径。据了解，在助熔剂氮化过程中，氮化和溶解可能同时发生，这将更有效地促进材料中原子的扩散。该结果表明，可以通过改变氮化条件(包括温度、氮气压力、前驱体和助熔剂)来控制钽基氮氧化物的形貌、分散性、结晶度和表面态。

2.3. 提高光催化制氢效率的途径

光催化水分解的三个主要步骤，即光吸收、载流子迁移和表面氧化还原反应，对光催化水分解的活性具有协同作用。基于这三个步骤，研究人员提出了包括掺杂、形态控制、表面改性、助催化剂设计和异质结设计等许多策略，以提高钽基氮氧化物光催化剂的水分解活性。

2.3.1. 掺杂

杂原子掺杂是调节光催化剂的基本性质，如带隙结构、电子导电性和表面结构的重要途径。掺杂通常用于缩小带隙、增加电子导电性，或增加表面活性位点，从而促进光吸收、电荷传输和表面反应。通过掺杂，光催化剂的水分解性能得到了显著的提高[70–75]。离子掺

杂的钽基氮氧化物用于光电阳极或者光催化剂析氧反应已经得到了系统而深入的研究[76–80]，然而，离子掺杂钽基氮氧化物光催化剂用于制氢的研究还十分有限。Domen等[81]系统地研究了镁(Mg)和锆(Zr)掺杂的 Ta_3N_5 光催化剂的制氢反应。如图8(a)[81]所示，用Mg或Zr进行单掺杂将制氢效率提高了数倍，而将Mg和Zr共掺杂(掺杂浓度为25 at %) Ta_3N_5 时，其光催化制氢效率显著提高(高达纯 Ta_3N_5 的15倍左右)。通过谱带结构调查，增强的制氢效率归因于带隙负偏移[图8(b)][81]。Mg和Zr共掺杂的 Ta_3N_5 具有更高的电子势能，因此具有较高的还原电位，有利于水的还原反应。

将Mg离子引入 $LaTaON_2$ 中时，得到的 $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ ($x=0\sim 2/3$)的固体作为光催化剂，可实现在波长长达600 nm的光吸收下进行水分解反应[21]。进一步的调查显示，Mg离子的引入使带隙宽度和位置产生了变化，这是由 Mg^{2+} 对于 Ta^{5+} 和 O^{2-} 对于 N^{3-} 的共同取代而产生的。如图9(a)[82]所示， $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ 的带隙能量可以通过改变Mg/(Mg+Ta)的比值来进行调节。通过结合空气中光电子能谱(PESA)测试与理论计算，揭示了 $LaMg_{0.33}Ta_{0.67}O_2N$ 的绝对带隙位置。这两种方法都证实了 $LaMg_{0.33}Ta_{0.67}O_2N$ 与 $LaTaON_2$ 相比，出现了导带的负偏

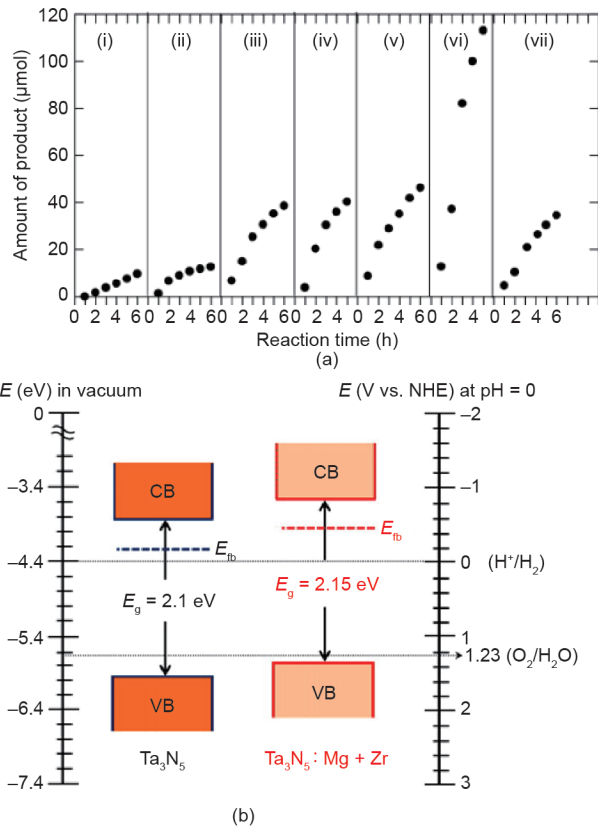


图8. (a)不同掺杂调控的 Ta_3N_5 光催化剂的产氢速率曲线: (i) 无掺杂; (ii) 25 at.% Mg; (iii) 40 at.% Mg; (iv) 25 at.% Zr; (v) 40 at.% Zr; (vi) 25 at.% Mg+Zr; (vii) 40 at.% Mg+Zr. (b) Ta_3N_5 和 $Ta_3N_5:Mg+Zr$ 的能带结构示意图[81]。 E_{fb} : 平带电位。

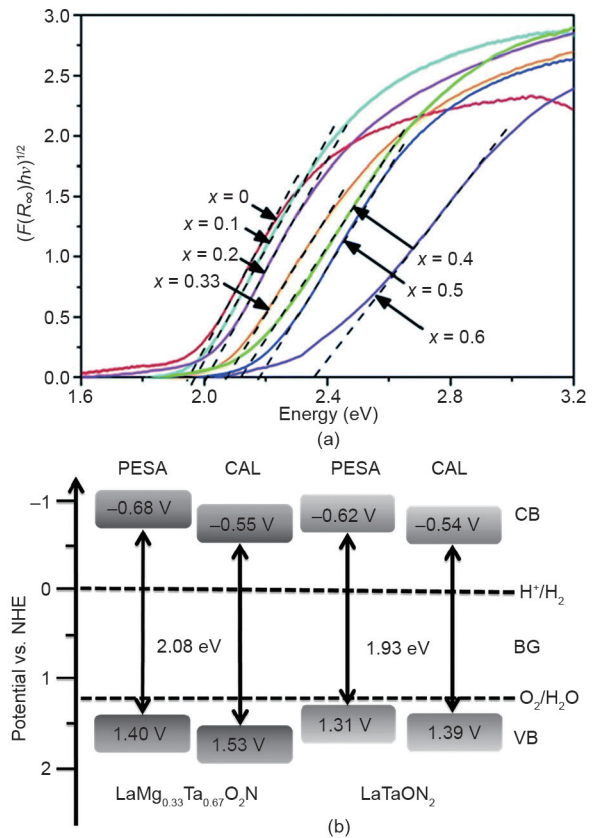


图9. (a) $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ 的紫外可见光漫反射光谱; (b) $LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}$ 的能带结构示意图[82]。

移和价带的正偏移[图9(b)][82]。增加的氧化还原电位可以提高光催化剂的水分解还原和氧化能力,从而实现光催化全分解水制氢和制氧。

2.3.2. 形貌控制

光催化剂的形貌和粒度分布在电荷分离、传输以及表面反应中起重要作用[12,83]。较小的粒径意味着较短的迁移距离和较高的比表面积,从而更多的光电荷载体可以移动到表面并参与水氧化还原反应。 Ta_3N_5 和TaON通常通过氮化 Ta_2O_5 前体获得。已经采用各种方法来减小颗粒的尺寸并控制 Ta_2O_5 前驱体的形貌。然而,在高温氮化过程中会发生相变,这可能会导致纳米结构的破坏。Domen等[84]通过在氮化之前用二氧化硅层包覆介孔 Ta_2O_5 前驱体的表面来解决这个问题。在高温氮化作用下,通过化学气相沉积原硅酸四甲酯得到的二氧化硅层用于支撑 Ta_2O_5 的介孔结构。如图10(a)[84]所示,得到了有序介孔的 Ta_3N_5 。由于薄壁形貌,光催化制氢效率比常规块体 Ta_3N_5 高两倍。该有序介孔结构的壁厚为2 nm,孔径为4 nm,表面积为 $100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。更短的电荷迁移距离和增加的表面活性位点有助于提高效率。该研究组也报道了制备 Ta_3N_5 纳米颗粒所需前驱体的方法[图10(b)][85],即采用沉淀法制备作为 Ta_3N_5 前驱体的 Ta_2O_5 纳米颗粒。随着粒度降低到30~50 nm,纳米颗粒 Ta_3N_5 显示出比普通 Ta_3N_5 (粒径300~500 nm)高三倍的析氢活性。模板辅助方法是制备纳米结构材料的另一种方法。该模板不仅用来控制形貌,而且还作为防止 Ta_2O_5 纳米结构在氮化过程中崩塌的支撑。通过采用中孔 C_3N_4

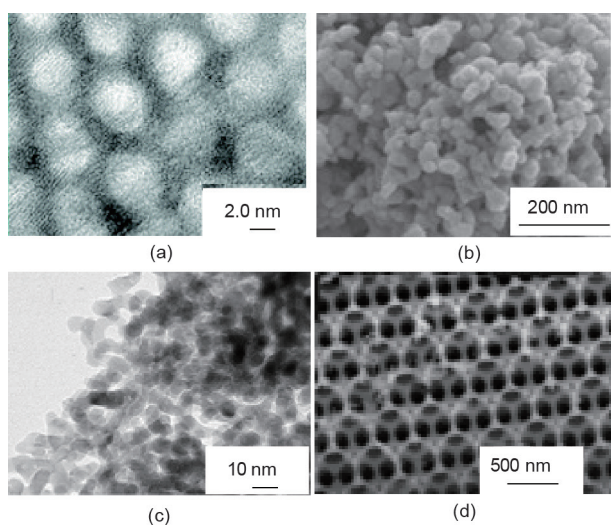


图10. (a)介孔 Ta_3N_5 的透射电子显微镜(TEM)图像[84]; (b)使用反均相沉淀法制备的 Ta_3N_5 纳米粒子的SEM图像[85]; (c)采用介孔 C_3N_4 为模板制备的 Ta_3N_5 颗粒的TEM图像[86]; (d)大孔 Ta_3N_5 的SEM图像[87]。

作为模板,得到小至20 nm的 Ta_3N_5 纳米颗粒[图10(c)][86]。颗粒尺寸的减小和表面积的增加缩短了光电子和空穴的扩散长度,进一步改善了载流子分离,使其活性高于块体 Ta_3N_5 。与上述二氧化硅纳米球模板类似,聚苯乙烯球也用作合成微孔 Ta_3N_5 的模板[图10(d)][87]。煅烧期间PS球模板可以很容易地被去除。微孔 Ta_3N_5 的微孔结构和光子行为有助于增强光子吸收,从而有助于光催化性能的提升[88,89]。

除了纳米颗粒和介孔结构之外,多级纳米结构的构建可以有效地促进光采集和电荷转移。已经报道了亚稳态 γ -TaON多级纳米结构可作为有效的制氢光催化剂(图11)[90]。首先,使用原位自组装湿化学方法制备多级纳米结构的 Ta_2O_5 。接下来,使用高温氮化工艺将 Ta_2O_5 转化成TaON和 Ta_3N_5 。纳米棒自组装的多级中空结构不仅显示出高的比表面积,而且还能产生多次光反射。获得的 γ -TaON多级纳米结构表现出 $381.6\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$ 的光催化制氢效率,外量子效率达到9.5% (420 nm, 比传统的TaON高47.5倍)。转化的 Ta_3N_5 也显示出了较高的光催化制氢活性,达到 $127.5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,表观量子效率

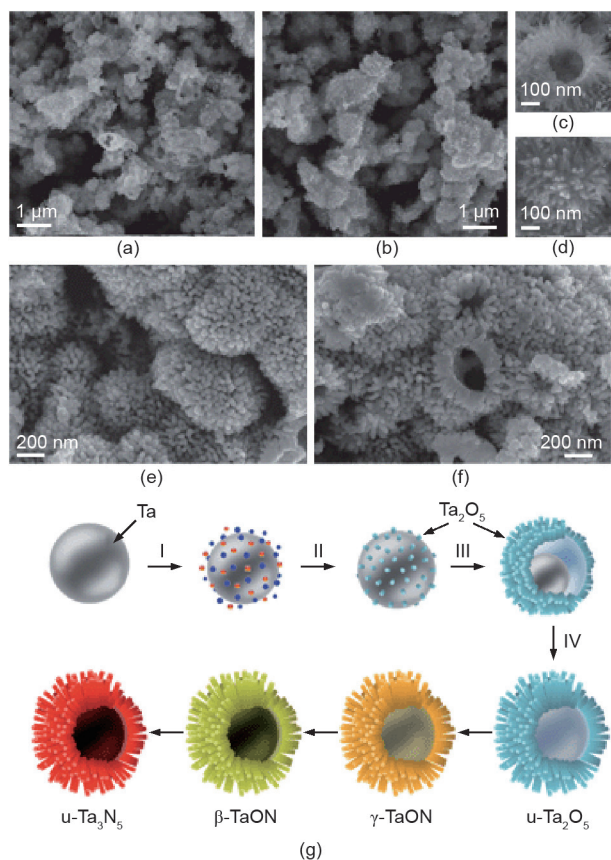


图11. (a~d) $u\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、(e) $\gamma/\beta\text{-TaON}(u)$ 、(f) $u\text{-Ta}_3\text{N}_5$ 的扫描电子显微镜图像; (g)形成中空类似海胆的 $u\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 多级纳米结构和随后的热氮化方案示意图,依次形成 $\gamma\text{-TaON}$ 、 $\beta\text{-TaON}$ 和 $u\text{-Ta}_3\text{N}_5$ [90]。

(QE)为3.1%(420 nm)。高效率归因于分层形态及晶体和电子结构的协同效应。

另外，采用纳米结构的 Ta_2O_5 前驱体可以降低氮化温度和持续时间，这有助于维持纳米结构并减少表面上的低价钽缺陷。通过使用密堆积的二氧化硅纳米球作为模板，经过两次转换可以从有序的多孔 C_3N_4 模板中获得有序的多孔 Ta_2O_5 纳米结构[91]。重要的是这种有序多孔结构的 Ta_2O_5 降低了氮化温度，从而降低了表面的缺陷位点。因此通过该方法获得的 Ta_3N_5 光催化剂所具有的高效光催化活性可以归因于缺陷位点的减少、表面积的增加和有效的光吸收。类似的，使用无定形和纳米结构的 Ta_2O_5 可以减少氮化时间，从而降低表面缺陷。通过气溶胶辅助熔盐合成法合成无定形 Ta_2O_5 纳米片和八面体颗粒作为前驱体，获得的多孔 Ta_3N_5 纳米片和纳米颗

粒显示出增强的光催化制氢效率，这可以归因于减少的表面态缺陷和增加的表面积(图12)[92]。

2.3.3. 表面修饰

纳米结构可以缩短载流子迁移的距离并减少体内复合。然而，表面缺陷通常起到光生载流子复合中心的作用。因此表面电荷复合是抑制钽基氮氧化物的光催化性能的主要因素之一。然而，减少表面缺陷一直是钽基氮氧化物光催化剂的挑战[12]。据报道， ZrO_2 是 $TaON$ 和 Ta_3N_5 的有效表面钝化层[93–96]。在氮化过程中， ZrO_2 和钽基氮氧化物之间形成固溶体，可以抑制低价态钽的形成。由于表面缺陷的减少， ZrO_2 改性的 $TaON$ 和 Ta_3N_5 光催化剂显示出增强的光催化制氢效率。关于 $BaTaO_2N$ 的另一报道进一步阐明表面改性的积极作用[50]。通

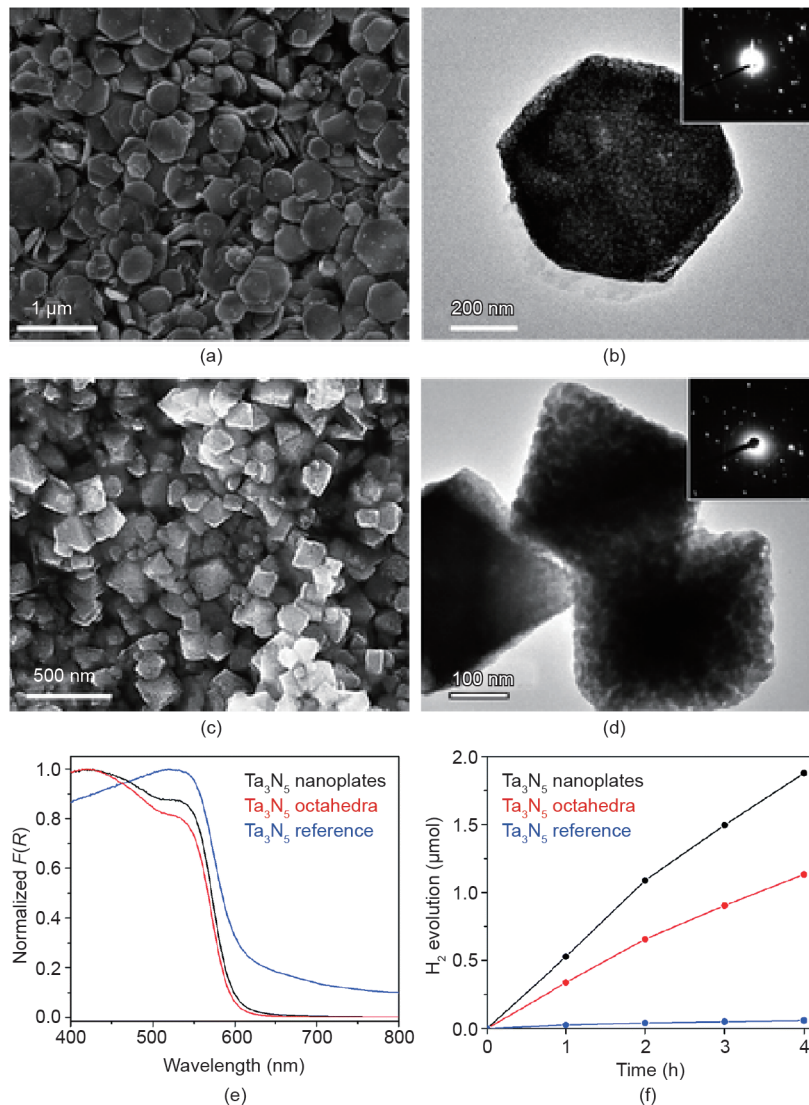


图12. (a,b) Ta_3N_5 纳米片和(c,d) Ta_3N_5 八面体颗粒的扫描电子显微镜(a,c)和透射电子显微镜(b,d)图像(右上角插图: 电子衍射); (e)漫反射光谱; (f)不同 Ta_3N_5 样品的产氢速率时间曲线[92]。

过用Ba-Zr氧化物修饰BaTaO_x前驱体，在氮化后形成BaZrO₃-BaTaO₂N固溶体。在没有牺牲剂的情况下，这种固溶体显示出提高6~9倍的制氢效率。相比于普通的BaTaO₂N，表面固溶体的形成增加了带隙同时降低了表面缺陷，从而增加了分解水氧化还原反应的驱动力以及减少了电荷复合[85]。

自氧化和逆反应是阻碍钽基氮氧化物光催化剂的水分解活性的主要问题。文献[51]报道了通过适当的表面改性制备了钙钛矿型CaTaO₂N光催化剂，能够实现光催化全分解水制氢和制氧。CaTaO₂N具有窄的带隙和足够的电位用于水分解反应[图13(a)][51]。然而，表面自氧化和N₂的释放使得该光催化剂不稳定。CaTaO₂N的表面通过光刻胶用羟基氧化钛薄膜改性，有效抑制了表面自氧化反应。在加载氧化还原反应的助催化剂之后，改性的CaTaO₂N实现了稳定的光催化全分解水[图13(b)][51]。

在光催化剂表面沉积助催化剂是改善水分解性能的常用策略。然而，表面态的存在通常会在助催化剂和光催化剂之间形成界面屏障，这不利于界面电荷传输。李灿等[97]报道了在Pt纳米颗粒和Ta₃N₅之间引入氧化镁纳米层可以显著提高光催化制氢效率。Pt/MgO-Ta₃N₅光催

化剂的制氢效率达到22.4 μmol·h⁻¹，比未改性的样品高出17倍。研究发现沉积在MgO-Ta₃N₅上的Pt纳米颗粒具有相对较小的粒度和均匀的分散性，从而形成更多的活性位点和更快的表面反应[图14(a)、(b)][97]。这一发现归因于MgO对表面缺陷的钝化以及从Ta₃N₅到Pt的表面电荷转移的改善。该研究组进一步用钡(Ba)改性了Ta₃N₅的表面，以促进光催化制氢效率[98]，如图14(c)[98]所示。研究发现在Ba改性后的Ta₃N₅表面形成BaTaO₂N。BaTaO₂N不仅钝化了表面缺陷，而且与Ta₃N₅形成了异质结[图14(d)][98]。光催化性能的提升可以归因于增加的电荷分离和减少的表面复合的协同效应。

2.3.4. 助催化剂和异质结

通过加载助催化剂分离不同区域或位点的光生电子和空穴与水进行反应是提高光催化效率的有效途径[20,99–105]。从光催化剂中提取载流子的助催化剂对水氧化还原反应显示出高的催化活性。载流子的快速提取不仅减少了体相复合，而且抑制了内部空穴积累引起的自氧化，从而提高了钽基氮氧化物光催化剂的稳定性。例如，在二氧化硅球的帮助下制备的空间分离的助

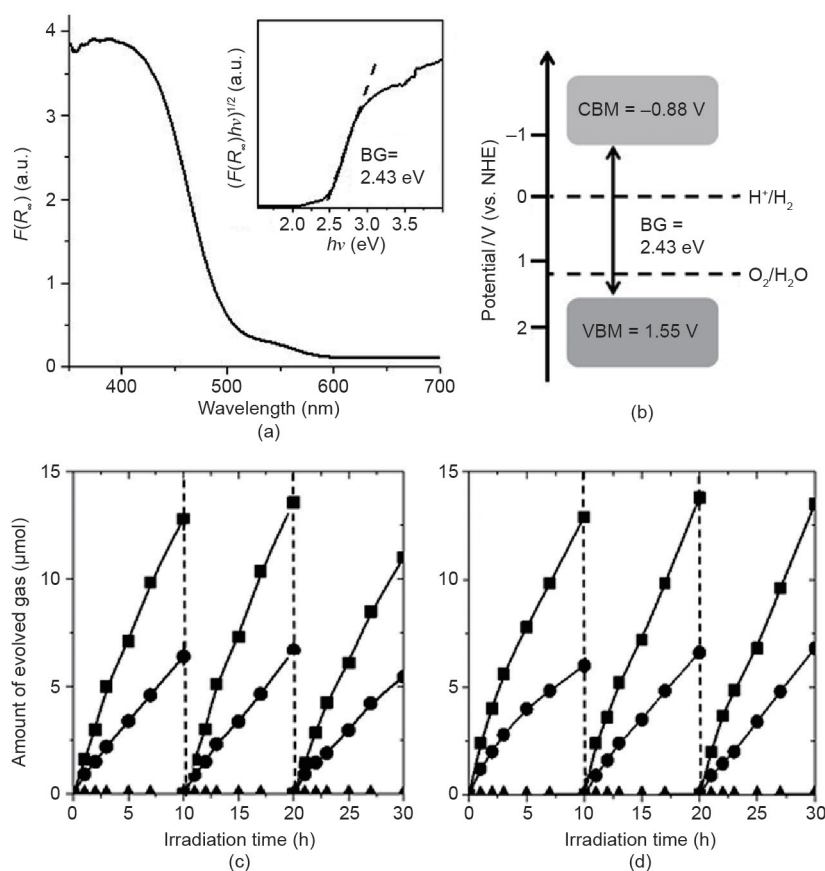


图13. (a)通过计算确定的紫外可见光漫反射光谱(插图: Tauc图)和(b)CaTaO₂N的能带位置; (c)紫外可见光($\lambda \geq 300$ nm)和(d)可见光($\lambda \geq 420$ nm)照射下氢氧化钽沉积RhCrO₃/CaTaO₂N光催化剂分解水制氢速率时间曲线[51]。

催化剂修饰的 Ta_3N_5 空心球，改善了稳定性同时增强了制氢效率[40]。将Pt纳米颗粒作为电子收集器放置在内部 Ta_3N_5 壳表面上，并将 IrO_2 或 CoO_x 纳米颗粒作为空穴收集器装载到外壳表面[图15(a)][40]。这种具有分离助催化剂的中空结构具有两个优点：①与块体 Ta_3N_5 相比，具有增加的表面积和更多的活性位点；②分离的助催化剂分别促进光生电子和空穴向内表面和外表面的迁移和分离，从而抑制复合和逆向反应。该系统的光催化水分解性能得到了显著增强[图15(d)][40]。此外，在产氢过程中没有检测到 N_2 气体，表明过程稳定性提高。

如2.2.3节所述，用 ZrO_2 进行表面改性可以抑制低价钽缺陷的生成，提高 TaON 分解水的性能。因此用适当的纳米颗粒助催化剂进一步改性 ZrO_2/TaON ，实现了不含牺牲剂的全分解水的性能[18]。如图16(a)[18]所示，

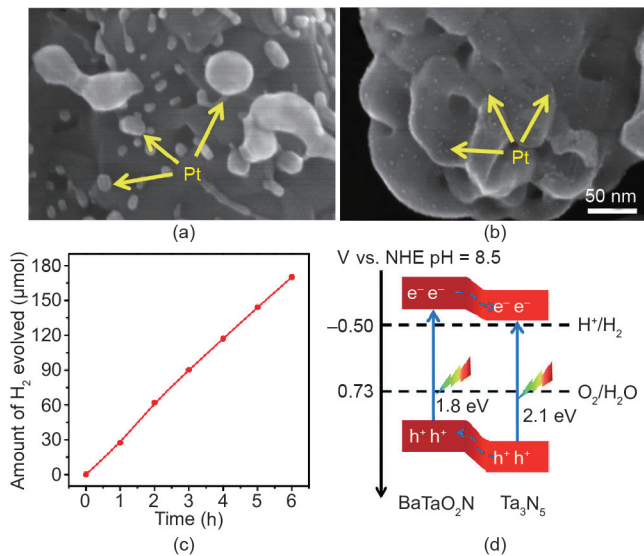


图14. (a) $\text{Pt}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 和(b) $\text{Pt}/\text{MgO}(\text{in})-\text{Ta}_3\text{N}_5$ [97]的场发射扫描电子显微镜(FEFSEM)图像。(c) 0.5 wt% $\text{Pt}/\text{Ba}(0.3)-\text{Ta}_3\text{N}_5$ 的可见光制氢速率时间曲线；(d) $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{BaTaO}_2\text{N}$ 异质结的能带结构示意图[98]。

全水分解反应受 RuO_x 、 Cr_2O_3 和 IrO_2 的协同组合的影响。 RuO_x 负载在 ZrO_2/TaON 复合材料上，能同时促进水的还原和氧化活性[106]。由于 H_2 和 O_2 会发生反应重新生成 H_2O 以及 O_2 在 RuO_x 的表面发生光还原，可将渗透质子和氢(而不是氧)的 Cr_2O_3 壳加载到 RuO_x 的表面以禁止逆反应，从而实现全分解水[107–110]。 IrO_2 的作用是提高光催化剂的稳定性。文献[111–113]将稳定性的提升归因于 IrO_2 对水氧化反应的催化作用，这被认为是催化水氧化反应最有效的催化剂。因此复合光催化剂 $\text{IrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 的全水分解反应可以为功能性助催化剂

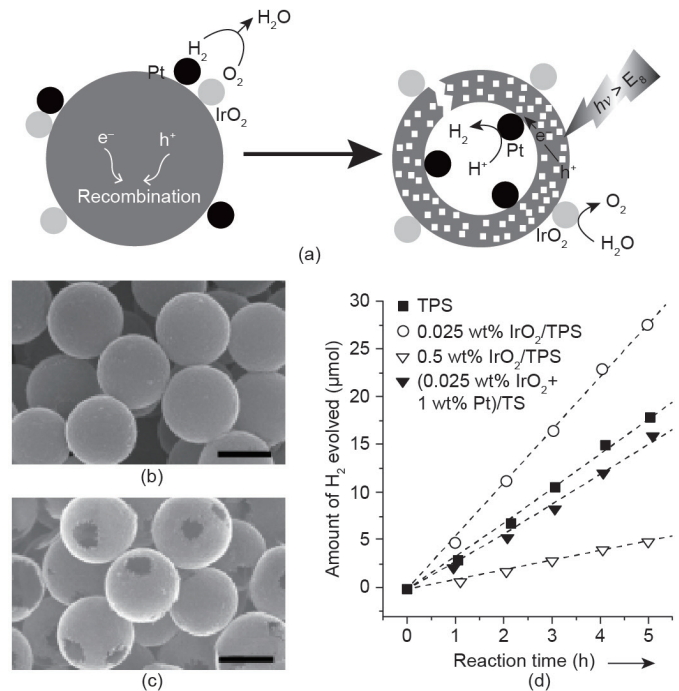


图15. (a)用于修饰 Ta_3N_5 空心球的两种分离的助催化剂的方案图，以产生用于水分解的有效光催化剂；(b) $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Pt}/\text{SiO}_3$ 球体和(c) $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Pt}$ 中空球体的SEM图像；(d)具有和不具有空间分离的助催化剂的 Ta_3N_5 光催化剂上的制氢速率时间曲线[40]。

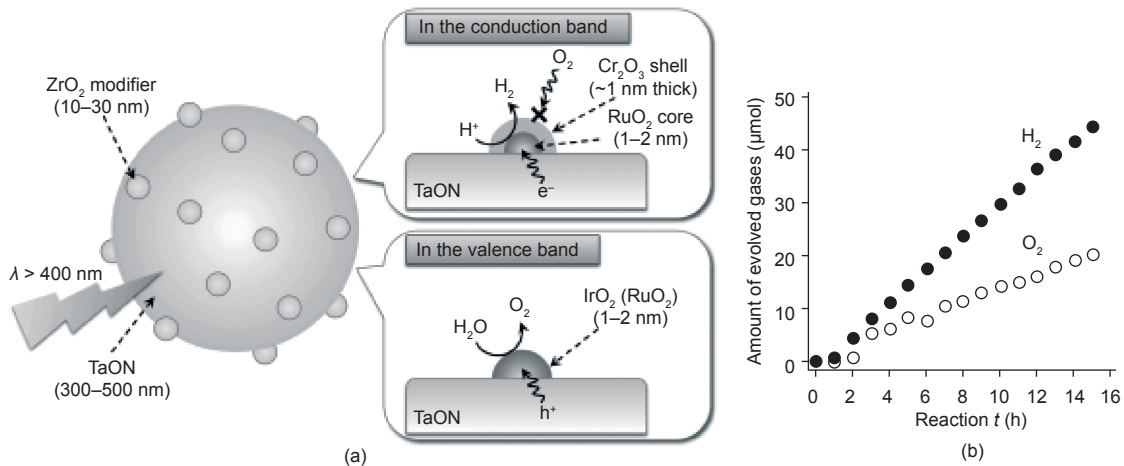


图16. (a)在 $\text{IrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_x/\text{ZrO}_2/\text{TaON}$ 光催化剂上的全分解水机理示意图；(b)在可见光($\lambda > 400 \text{ nm}$)下使用 $\text{IrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{RuO}_x/\text{TaON}$ 的制氢速率时间曲线[18]。

/光催化剂体系的合理设计提供一些有用的见解。

由于光吸收和电荷分离的进步，组合不同材料形成异质结复合光催化剂是提高水分解性能的另一个有效策略[5,11]。许多异质结复合光催化剂，如 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 、 TiO_2/CdS 和 CdS/WO_3 ，与单组分光催化剂相比显著提高了光催化性能[114–117]。因此越来越多的研究兴趣集中到钽基氮氧化物基异质结光催化剂的构建。Liu等[118]报道了纳米 $\text{Au}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 复合材料作为可见光照射下制氢的光催化剂。通过使用简单的Pechini型溶胶-凝胶法合成 $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 作为前驱体，进而氨化制备纳米 $\text{Au}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 复合材料。直径为15~20 nm的金纳米颗粒被嵌入 Ta_2O_5 主体

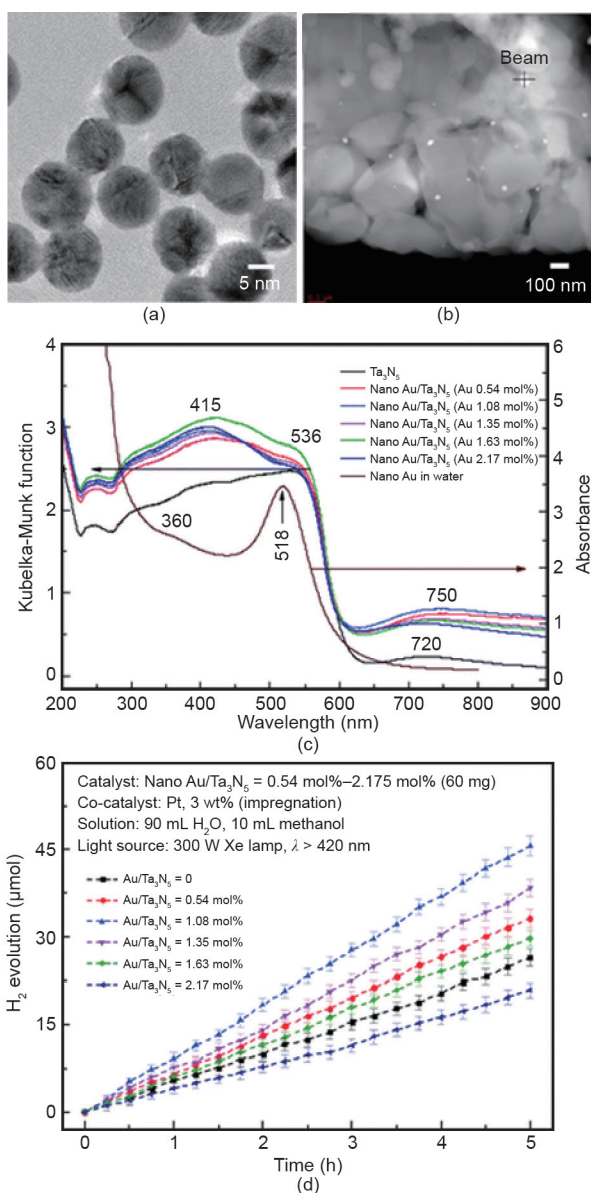


图17. (a)Au纳米颗粒的TEM图像；(b)纳米 $\text{Au}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(STEM)图像；(c)纳米 $\text{Au}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 的紫外可见光漫反射光谱；(d)纳米 $\text{Au}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 复合材料的制氢速率时间曲线[119]。

中[图17(a)][119]。与纯 Ta_3N_5 纳米颗粒相比，制备的纳米 $\text{Au}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 异质结在可见光照射下的光催化制氢性能得到了显著提高。笔者将增强的制氢活性归因于由 Au 纳米颗粒的表面等离子体共振和 $\text{Au}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 复合材料中的电荷转移引起的近场电磁效应的协同效应。图17(d)[119]示出了 $\text{Au}/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 复合光催化剂的分解水制氢速率时间曲线。一定量的 Au 纳米颗粒可以增强光催化制氢效率，而过量的金纳米颗粒可以作为复合中心从而阻碍光催化反应的发生[119]。

研究表明在具有适当带隙和能带位置匹配的两个光催化剂之间形成的异质结对于提高光催化性能是十分有效的[120]。Lachgar等[121]报道了具有增强的可见光驱动的光分解水制氢催化剂 Ta_3N_5 或 TaON 与 Bi_2O_3 的复合材料。他们将增强的光催化性能归因于 Bi_2O_3 对 Ta_3N_5 或 TaON 中空穴的捕获能力。如图18所示的Z-scheme机制，在可见光照射下，光激发 Ta_3N_5 和 Bi_2O_3 产生电子和空穴；来自 Ta_3N_5 或 TaON 的电子参与到水还原制氢反应中，而空穴与 Bi_2O_3 中的光生电子复合[121]。换句话说， $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ta}_3\text{N}_5$ 或 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TaON}$ 复合材料的制氢性能的提高可归因于有效的电荷分离[121]。

随着大多数钽基氮氧化物光催化剂的带隙跨越水氧化还原电位，钽基氮氧化物光催化剂可以作为产氢光催化剂和产氧光催化剂用于Z-scheme体系。例如，Higashi等[122]设计了含有 TaON 光催化剂的Z-scheme系统，实现可见光全分解水。如图19(a)[122]所示，在担载合适的助催化剂之后， TaON 可以同时作为产氢和产氧光催化剂。在 IO_3^-/I^- 氧化还原媒介的帮助下， Pt/TaON 和 RuO_2/TaON 混合物与水反应，在可见光照射下产生 H_2 和 O_2 。后来，Tabata等[123]用二氧化钛(金红石)进一步修

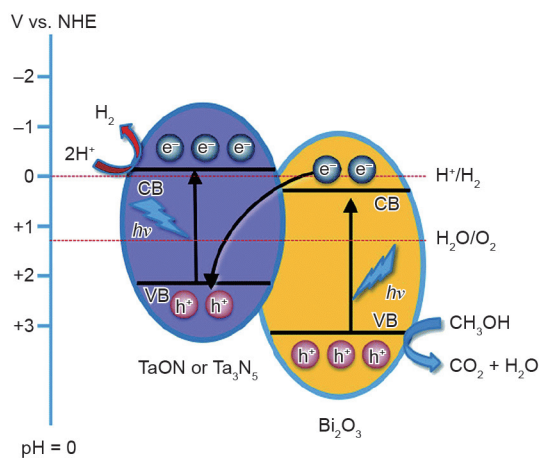


图18. 可见光照射下 Bi_2O_3 和 Ta_3N_5 中的相对带隙位置和电荷转移机制(Z-scheme)[121]。

饰了 Ta_3N_5 的表面[图19(b)]。在铱(Ir)纳米颗粒负载后, Ir/R-TiO₂/Ta₃N₅在Pt/ZrO₂/TaON作为产氢催化剂的情况下实现了可见光全分解水, 其中, IO³⁻/I⁻为氧化还原媒介。研究表明, 表明修饰的R-TiO₂抑制了I⁻在Ta₃N₅上的吸附, 而Ir纳米颗粒起到活性位点的作用以将IO³⁻还原为I⁻, 从而实现了Ta₃N₅在两步水分解中氧化水制氧。

2.4. 钽基氮氧化物的光催化性能

为了提高分解水效率, 研究人员努力改善光催化反应的各个步骤, 包括光吸收、电荷分离和传输, 以及表面反应。本文对主要的改善途径, 包括掺杂、形貌调控、表面改性、助催化剂和异质结等进行了分析和讨论。光催化剂的高活性和稳定性基于这些步骤的协同效应。改性的TaON、CaTaO₂N和LaMg_xTa_{1-x}O_{1+3x}N_{2-3x}已经实现了光催化全分解水。表2[18,21,40,43,51,63,65,81,84-87,90-92,96-99,118,119]总结并比较了关于这方面的研究成果。由于活性位点数量的增加和电荷传输距离的缩短, 纳米结构显示出相对较高的光催化产氢性能。此外, 基于带隙工程的杂原子掺杂是提高钽基氮氧化物光催化剂的制

氢性能的有效策略。然而, 更大的表面积意味着更多的表面缺陷, 其不仅是复合中心, 而且还阻碍光催化剂和助催化剂之间的光生载流子的有效传递。此外, 杂原子掺杂剂也可以形成复合中心。比较而言, 表面改性可能是改进钽基氮氧化物光催化剂的制氢性能的更有力的策略。

3. 总结和展望

钽基氮氧化物光催化剂具有窄的带隙和合适的能带位置, 被认为是一类最有可能实现高效可见光全分解水的光催化剂。由于这类光催化剂的产氧能力远高于产氢能力, 因此对其产氢性能的提高投入了大量的研究。表面态被认为是影响光催化分解水活性的主要因素。由氮空位和低价钽引起的表面缺陷作为复合中心, 阻碍了表面电荷传输和反应。此外, 光催化水氧化反应中的自氧化使得这些光催化剂不稳定。为了提高钽基氮氧化物光催化剂的水分解性能, 许多策略已经被研究和报道, 包括掺杂、形态调控、表面改性、负载助催化剂和异质结设计。这些策略通过促进电荷分离、电荷迁移和表面反应来起作用。一些钽基氮氧化物光催化剂已经实现了光催化全分解水。此外, 通过适当的助催化剂调控和表面改性, 钽基氮氧化物光催化剂的稳定性已得到显著改善。

为了进一步提高钽基氮氧化物光催化剂的光催化分解水效率, 应加大设计和利用各种策略的协同效应。以后的研究要考虑以下几个要点。

(1)缺陷控制。表面或体内的大多数缺陷将用作光生电子和空穴的复合中心。表面缺陷可能在光催化剂和助催化剂之间产生界面障碍, 从而阻碍电荷传输。由于严酷的氮化条件, 减少缺陷是非常重要的, 且很有挑战性。在氨气气氛高温氮化的过程中, 容易引入氮空位和低价钽缺陷。探索新的前驱体合成方法和温和的氮化方法是减少钽基氮氧化物光催化剂的缺陷的必要途径。

(2)形貌调控。光催化剂的形貌是影响光吸收、电荷传输和表面反应的关键因素。纳米技术已被广泛用于设计各种光催化剂, 这也是形态调控的最重要途径。将粒径降低到纳米尺度会缩短光生载流子的迁移距离, 使得更多的电荷载流子在复合之前移动到表面。而且, 纳米结构降低了氮化的温度和反应时间, 从而减少了氮空位和低价钽等缺陷。此外, 有序多孔纳米结构由于光子效应而增加光吸收。多级纳米结构将为提高钽基氮氧化物

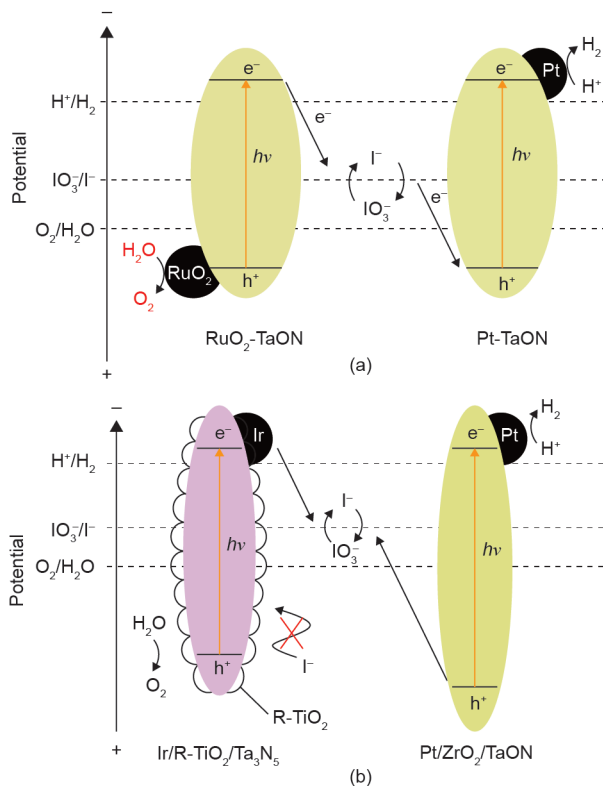


图19. (a)在IO³⁻/I⁻氧化还原媒介存在下的RuO₂/TaON和Pt/TaON混合体系的Z-scheme全分解水示意图[122]; (b)在Pt/ZrO₂/TaON和Ir/R-TiO₂/Ta₃N₅混合物上用IO³⁻/I⁻作为氧化还原媒介进行两步水分解的示意图[123]。

表2 钽基氮氧化物光催化剂的光催化分解水性能

Photocatalysts	Morphology	Co-catalyst (Amount, wt%)	Light source	Reaction solution	Activity ($\mu\text{mol}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$)		Ref.
					H ₂	O ₂	
Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (3.0)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	9.0	NA	[43]
Ta ₃ N ₅	Nanoparticles	Pt (0.5)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	10.5	NA	[85]
Ta ₃ N ₅	Mesoporous	Pt (3.0)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	17.0	NA	[84]
Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (0.5)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	110.0	NA	[65]
Ta ₃ N ₅	Nanoparticles	Pt (0.5)	450 W Hg ($\lambda > 400$ nm)	Methanol	136.0	NA	[86]
Ta ₃ N ₅	Ordered porous	Pt (3.0)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	18.0	NA	[91]
Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (0.5)	70 W halide ($\lambda > 380$ nm)	Methanol	72.0	NA	[64]
Ta ₃ N ₅	Hollow structure	Pt (0.1)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	425.0	NA	[90]
Ta ₃ N ₅	Hollow spheres	Pt (1) IrO ₂ (0.025)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	206.3	NA	[40]
Ta ₃ N ₅	Nanoplates	Pt (3.0)	300 W Xe ($\lambda > 400$ nm)	Methanol	26.5	NA	[92]
Ta ₃ N ₅	Macroporous	NA	300 W Xe	Methanol	82.5	NA	[87]
Mg-Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (0.3)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	70.4	NA	[81]
Zr-Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (0.3)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	80.6	NA	[81]
(Mg + Zr)-Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (0.3)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	60.8	NA	[81]
SiO ₂ /Ta ₃ N ₅	Core/shell	Pt (3.0)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	83.3	NA	[118]
ZrO ₂ /Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (0.5)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	27.4	NA	[96]
MgO/Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (2.0)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	149.3	NA	[97]
BaTaO ₂ N/Ta ₃ N ₅	Microparticles	Pt (0.5)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	201.3	NA	[98]
Au/Ta ₃ N ₅	Nanoparticles	Pt (1.0)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Methanol	150.0	NA	[119]
ZrO ₂ /TaON	Nanoparticles	IrO ₂ /Cr ₂ O ₃ /RuO _x (3.0)	450 W Hg ($\lambda > 400$ nm)	Water	15.0	6.70	[18]
LaMg _{1/3} Ta _{2/3} ON	Nanoparticles	RhCrO _y (0.5)	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Water	5.0	2.50	[21]
CaTaO ₂ N	Nanoparticles	RhCrO _y	300 W Xe ($\lambda > 420$ nm)	Water	0.7	0.35	[51]

光催化剂的水分解活性提供空间。

(3)助催化剂的设计。加载助催化剂是提高光催化性能的有效途径。钽基氮氧化物光催化剂在光催化过程中发生自氧化,这是由于光生空穴没有及时被疏导所导致的。用于水氧化的助催化剂的加载可以促进空穴的提取并提高光催化剂的稳定性。辅助催化剂的粒度和分散度的精确控制对光催化剂的稳定性及性能都有显著的影响。到目前为止,Pt是对于Ta₃N₅光催化剂最常用的制氢助催化剂。然而,由于其稀有性和高成本,Pt不适合工业应用。因此开发其他丰富而价格低廉的制氢助催化剂是非常有必要的。

总之,为提高钽基氮氧化物光催化剂的分解水效率,各国研究人员做出了很大的努力,而且在过去几年中取得了很大的进步。由于光吸收、电荷分离和迁移的协同作用以及光催化水分解过程中的表面反应,应该将研究重点放在多级策略的协同调控。预计在这一领域的持续努力将在这些光催化剂上实现高效率的全分解水。此外,从研究这些材料获得的知识和理解将在揭示其他新型、高效率 and 可持续的光催化剂的发展方面做出贡献。对于光催化分解水的未来发展,迫切需要统一的评

估标准,包括效率和稳定性,从而加速这一研究领域的发展,最终实现长期可持续的太阳能转化。

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge financial support from the Australian Research Council through its DP and FF programs. Mu Xiao acknowledges support from the Australian Government Research Training Program Scholarship. Financial support from the National Natural Science Foundation of China (513228201) is also highly appreciated.

Compliance with ethics guidelines

Mu Xiao, Songcan Wang, Supphasin Thaweesak, Bin Luo, and Lian-zhou Wang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Dunn S. Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(3):235–64.
- [2] Graetz J. New approaches to hydrogen storage. *Chem Soc Rev*

- 2009;38(1):73–82.
- [3] Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catal Today* 2009;139(4):244–60.
 - [4] Conte M, Prosimi PP, Passerini S. Overview of energy/hydrogen storage: State-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials. *Mater Sci Eng B* 2004;108(1–2):2–8.
 - [5] Moniz SJA, Shevlin SA, Martin DJ, Guo ZX, Tang J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—A critical review. *Energy Environ Sci* 2015;8(3):731–59.
 - [6] Acar C, Dincer I, Naterer GF. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production. *Int J Energy Res* 2016;40(11):1449–73.
 - [7] Jafari T, Moharreri E, Amin A, Miao R, Song W, Suib S. Photocatalytic water splitting—The untamed dream: A review of recent advances. *Molecules* 2016;21(7):900.
 - [8] Chen S, Thind SS, Chen A. Nanostructured materials for water splitting—state of the art and future needs: A mini-review. *Electrochem Commun* 2016;63:10–7.
 - [9] Chen J, Zhao D, Diao Z, Wang M, Shen S. Ferrites boosting photocatalytic hydrogen evolution over graphitic carbon nitride: A case study of (Co, Ni)Fe₂O₄ modification. *Sci Bull* 2016;61(4):292–301.
 - [10] Liu Y, Tian L, Tan X, Li X, Chen X. Synthesis, properties, and applications of black titanium dioxide nanomaterials. *Sci Bull* 2017;62(6):431–41.
 - [11] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 2009;38(1):253–78.
 - [12] Tong H, Ouyang S, Bi Y, Umezawa N, Oshikiri M, Ye J. Nano-photocatalytic materials: Possibilities and challenges. *Adv Mater* 2012;24(2):229–51.
 - [13] Hisatomi T, Kubota J, Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem Soc Rev* 2014;43(22):7520–35.
 - [14] Zhang P, Zhang J, Gong J. Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. *Chem Soc Rev* 2014;43(13):4395–422.
 - [15] Zou Z, Ye J, Sayama K, Arakawa H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature* 2001;414(6864):625–7.
 - [16] Maeda K, Teramura K, Lu D, Takata T, Saito N, Inoue Y, et al. Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature* 2006;440(7082):295.
 - [17] Lee Y, Terashima H, Shimodaira Y, Teramura K, Hara M, Kobayashi H, et al. Zinc germanium oxynitride as a photocatalyst for overall water splitting under visible light. *J Phys Chem C* 2007;111(2):1042–8.
 - [18] Maeda K, Lu D, Domen K. Direct water splitting into hydrogen and oxygen under visible light by using modified TaON photocatalysts with d⁰ electronic configuration. *Chemistry* 2013;19(16):4986–91.
 - [19] Liu J, Liu Y, Liu N, Han Y, Zhang X, Huang H, et al. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science* 2015;347(6225):970–4.
 - [20] Meng A, Zhang J, Xu D, Cheng B, Yu J. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of anatase TiO₂ nanosheet by selectively depositing dual-cocatalysts on (101) and (001) facets. *Appl Catal B* 2016;198:286–94.
 - [21] Pan C, Takata T, Nakabayashi M, Matsumoto T, Shibata N, Ikuhara Y, et al. A complex perovskite-type oxynitride: The first photocatalyst for water splitting operable at up to 600 nm. *Angew Chem Int Ed* 2015;54(10):2955–9.
 - [22] Li Q, Guo B, Yu J, Ran J, Zhang B, Yan H, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets. *J Am Chem Soc* 2011;133(28):10878–84.
 - [23] Frame FA, Osterloh FE. CdSe-MoS₂: A quantum size-confined photocatalyst for hydrogen evolution from water under visible light. *J Phys Chem C* 2010;114(23):10628–33.
 - [24] Tsuji I, Kato H, Kudo A. Visible-light-induced H₂ evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a ZnS-CuInS₂-AgInS₂ solid-solution photocatalyst. *Angew Chem Int Ed* 2005;117(23):3631–4.
 - [25] Yoneyama H. Electrochemical aspects of light-induced heterogeneous reactions on semiconductors. *Crit Rev Solid State Mater Sci* 1993;18(1):69–111.
 - [26] Kazunari D, Kondo JN, Michikazu H, Tsuyoshi T. Photo- and mechano-catalytic overall water splitting reactions to form hydrogen and oxygen on heterogeneous catalysts. *Bull Chem Soc Jpn* 2000;73(6):1307–31.
 - [27] Kudo A. Development of photocatalyst materials for water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(2):197–202.
 - [28] Shanguan W. Hydrogen evolution from water splitting on nanocomposite photocatalysts. *Sci Technol Adv Mater* 2007;8(1–2):76–81.
 - [29] Kudo A. Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(14):2673–8.
 - [30] Maeda K, Domen K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *J Phys Chem C* 2007;111(22):7851–61.
 - [31] Osterloh FE. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chem Soc Rev* 2013;42(6):2294–320.
 - [32] Cao S, Low J, Yu J, Jaroniec M. Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride. *Adv Mater* 2015;27(13):2150–76.
 - [33] Zhang G, Liu G, Wang L, Irvine JTS. Inorganic perovskite photocatalysts for solar energy utilization. *Chem Soc Rev* 2016;45(21):5951–84.
 - [34] Xu Y, Kraft M, Xu R. Metal-free carbonaceous electrocatalysts and photocatalysts for water splitting. *Chem Soc Rev* 2016;45(11):3039–52.
 - [35] Yuan L, Han C, Yang MQ, Xu YJ. Photocatalytic water splitting for solar hydrogen generation: Fundamentals and recent advancements. *Int Rev Phys Chem* 2016;35(1):1–36.
 - [36] Grätzel M. Photoelectrochemical cells. *Nature* 2001;414(6861):338–44.
 - [37] Walter MG, Warren EL, McKone JR, Boettcher SW, Mi Q, Santori EA, et al. Solar water splitting cells. *Chem Rev* 2010;110(11):6446–73.
 - [38] Li Z, Luo W, Zhang M, Feng J, Zou Z. Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: Current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. *Energy Environ Sci* 2013;6(2):347–70.
 - [39] Murphy AB, Barnes PRF, Randeniya LK, Plumb IC, Grey IE, Horne MD, et al. Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(14):1999–2017.
 - [40] Wang D, Hisatomi T, Takata T, Pan C, Katayama M, Kubota J, et al. Core/shell photocatalyst with spatially separated co-catalysts for efficient reduction and oxidation of water. *Angew Chem Int Ed* 2013;52(43):11252–6.
 - [41] Nurlaela E, Ziani A, Takanabe K. Tantalum nitride for photocatalytic water splitting: Concept and applications. *Mater Renew Sust Energy* 2016;5(4):18.
 - [42] Moriya Y, Takata T, Domen K. Recent progress in the development of (oxy) nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation. *Coord Chem Rev* 2013;257(13–14):1957–69.
 - [43] Go H, Akio I, Tsuyoshi T, Kondo JN, Michikazu H, Kazunari D. Ta₃N₅ as a novel visible light-driven photocatalyst ($\lambda < 600$ nm). *Chem Lett* 2002;31(7):736–7.
 - [44] Nurlaela E, Ould-Chikh S, Llorens I, Hazemann JL, Takanabe K. Establishing efficient cobalt-based catalytic sites for oxygen evolution on a Ta₃N₅ photocatalyst. *Chem Mater* 2015;27(16):5685–94.
 - [45] Chen S, Shen S, Liu G, Qi Y, Zhang F, Li C. Interface engineering of a CoO_x/Ta₃N₅ photocatalyst for unprecedented water oxidation performance under visible-light-irradiation. *Angew Chem Int Ed* 2015;54(10):3047–51.
 - [46] Kasahara A, Nukumizu K, Hitoki G, Takata T, Kondo JN, Hara M, et al. Photoreactions on LaTiO₂N under visible light irradiation. *J Phys Chem A* 2002;106(29):6750–3.
 - [47] Hitoki G, Takata T, Kondo JN, Hara M, Kobayashi H, Domen K. An oxynitride, TaON, as an efficient water oxidation photocatalyst under visible light irradiation ($\lambda \leq 500$ nm). *Chem Commun* 2002;(16):1698–9.
 - [48] Hara M, Hitoki G, Takata T, Kondo JN, Kobayashi H, Domen K. TaON and Ta₃N₅ as new visible light driven photocatalysts. *Catal Today* 2003;78(1–4):555–60.
 - [49] Takata T, Pan C, Domen K. Design and development of oxynitride photocatalysts for overall water splitting under visible light irradiation. *ChemElectroChem* 2016;3(1):31–7.
 - [50] Matoba T, Maeda K, Domen K. Activation of BaTaO₂N photocatalyst for enhanced non-sacrificial hydrogen evolution from water under visible light by forming a solid solution with BaZrO₃. *Chemistry* 2011;17(52):14731–5.
 - [51] Xu J, Pan C, Takata T, Domen K. Photocatalytic overall water splitting on the perovskite-type transition metal oxynitride CaTaO_xN under visible light irradiation. *Chem Commun* 2015;51(33):7191–4.
 - [52] Maeda K. (Oxy)nitrides with d⁰-electronic configuration as photocatalysts and photoanodes that operate under a wide range of visible light for overall water splitting. *Phys Chem Chem Phys* 2013;15(26):10537–48.
 - [53] He Y, Thorne JE, Wu CH, Ma P, Du C, Dong Q, et al. What limits the performance of Ta₃N₅ for solar water splitting? *Chem* 2016;1(4):640–55.
 - [54] Chun WJ, Ishikawa A, Fujisawa H, Takata T, Kondo JN, Hara M, et al. Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods. *J Phys Chem B* 2003;107(8):1798–803.
 - [55] Balaz S, Porter SH, Woodward PM, Brillson LJ. Electronic structure of tantalum oxynitride perovskite photocatalysts. *Chem Mater* 2013;25(16):3337–43.
 - [56] Higashi M, Domen K, Abe R. Fabrication of efficient TaON and Ta₃N₅ photoanodes for water splitting under visible light irradiation. *Energy Environ Sci* 2011;4(10):4138–47.
 - [57] Yokoyama D, Hashiguchi H, Maeda K, Minegishi T, Takata T, Abe R, et al. Ta₃N₅ photoanodes for water splitting prepared by sputtering. *Thin Solid Films* 2011;519(7):2087–92.
 - [58] Feng X, Latempa TJ, Basham JI, Mor GK, Varghese OK, Grimes CA. Ta₃N₅ nanotube arrays for visible light water photoelectrolysis. *Nano Lett* 2010;10(3):948–52.
 - [59] Ritala M, Kalsi P, Riihelä D, Kukli K, Leskelä M, Jokinen J. Controlled growth of TaN, Ta₃N₅, and TaO_xN_y thin films by atomic layer deposition. *Chem Mater* 1999;11(7):1712–8.
 - [60] Fang Z, Aspinall HC, Odedra R, Potter RJ. Atomic layer deposition of TaN and Ta₃N₅ using pentakis(dimethylamino)tantalum and either ammonia or monomethylhydrazine. *J Cryst Growth* 2011;331(1):33–9.
 - [61] Zhen C, Wang L, Liu G, Lu GQ, Cheng HM. Template-free synthesis of Ta₃N₅ nanorod arrays for efficient photoelectrochemical water splitting. *Chem Commun* 2013;49(29):3019–21.
 - [62] Pinaud BA, Vailionis A, Jaramillo TF. Controlling the structural and optical properties of Ta₃N₅ films through nitridation temperature and the nature of the Ta metal. *Chem Mater* 2014;26(4):1576–82.
 - [63] Park JC, Pee JH, Park HH. Effect of presynthesis of Ta precursor on the formation of Ta nitrides. *J Mater Res* 2010;25(5):835–41.
 - [64] Kishida K, Watanabe T. Improvement of photocatalytic activity of tantalum nitride by ammonothermal treatment at high pressure. *J Solid State Chem* 2012;191:15–8.
 - [65] Lee Y, Nukumizu K, Watanabe T, Takata T, Hara M, Yoshimura M, et al. Effect of 10 MPa ammonia treatment on the activity of visible light responsive Ta₃N₅ photocatalyst. *Chem Lett* 2006;35(4):352–3.

- [66] Brauer G, Weidlein JR. Synthesis and properties of red tantalum nitride Ta_3N_5 . *Angew Chem* 1965;77(5):218–9. German.
- [67] Murakami N, Prieto Mahaney OO, Abe R, Torimoto T, Ohtani B. Double-beam photoacoustic spectroscopic studies on transient absorption of titanium (IV) oxide photocatalyst powders. *J Phys Chem C* 2007;111(32):11927–35.
- [68] Abe R, Takami H, Murakami N, Ohtani B. Pristine simple oxides as visible light driven photocatalysts: Highly efficient decomposition of organic compounds over platinum-loaded tungsten oxide. *J Am Soc Chem* 2008;130(25):7780–1.
- [69] Takata T, Lu D, Domen K. Synthesis of structurally defined Ta_3N_5 particles by flux-assisted nitridation. *Cryst Growth Des* 2011;11(1):33–8.
- [70] Xiao M, Li Y, Lu Y, Ye Z. Synthesis of ZrO_2 : Fe nanostructures with visible-light driven H_2 evolution activity. *J Mater Chem A* 2015;3(6):2701–6.
- [71] Li Y, Li F, Li X, Song H, Lou Z, Ye Z, et al. Ultrahigh efficient water oxidation under visible light: Using Fe dopants to integrate nanostructure and cocatalyst in $LaTiO_3N$ system. *Nano Energy* 2016;19:437–45.
- [72] Shen S, Zhao L, Zhou Z, Guo L. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Cu-doped $ZnIn_2S_4$ under visible light irradiation. *J Phys Chem C* 2008;112(41):16148–55.
- [73] Hong J, Xia X, Wang Y, Xu R. Mesoporous carbon nitride with *in situ* sulfur doping for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from water under visible light. *J Mater Chem* 2012;22(30):15006–12.
- [74] Zuo F, Wang L, Wu T, Zhang Z, Borchardt D, Feng P. Self-doped Ti^{3+} enhanced photocatalyst for hydrogen production under visible light. *J Am Chem Soc* 2010;132(34):11856–7.
- [75] Li Y, Ma G, Peng S, Lu G, Li S. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution. *Appl Surf Sci* 2008;254(21):6831–6.
- [76] Kado Y, Hahn R, Lee CY, Schmuki P. Strongly enhanced photocurrent response for Na doped Ta_3N_5 -nano porous structure. *Electrochem Commun* 2012;17:67–70.
- [77] Feng J, Cao D, Wang Z, Luo W, Wang J, Li Z, et al. Ge-mediated modification in Ta_3N_5 photoelectrodes with enhanced charge transport for solar water splitting. *Chemistry* 2014;20(49):16384–90.
- [78] Ma SSK, Hisatomi T, Maeda K, Moriya Y, Domen K. Enhanced water oxidation on Ta_3N_5 photocatalysts by modification with alkaline metal salts. *J Am Chem Soc* 2012;134(49):19993–6.
- [79] Xie Y, Wang Y, Chen Z, Xu X. Role of oxygen defects on the photocatalytic properties of Mg-doped mesoporous Ta_3N_5 . *ChemSusChem* 2016;9(12):1403–12.
- [80] Kado Y, Lee CY, Lee K, Müller J, Moll M, Spiecker E, et al. Enhanced water splitting activity of M-doped Ta_3N_5 (M = Na, K, Rb, Cs). *Chem Commun* 2012;48(69):8685–7.
- [81] Seo J, Takata T, Nakabayashi M, Hisatomi T, Shibata N, Minegishi T, et al. Mg-Zr cosubstituted Ta_3N_5 photoanode for lower-onset-potential solar-driven photoelectrochemical water splitting. *J Am Chem Soc* 2015;137(40):12780–3.
- [82] Pan C, Takata T, Kumamoto K, Khine Ma SS, Ueda K, Minegishi T, et al. Band engineering of perovskite-type transition metal oxynitrides for photocatalytic overall water splitting. *J Mater Chem A* 2016;4(12):4544–52.
- [83] Xiong J, Han C, Li Z, Dou S. Effects of nanostructure on clean energy: Big solutions gained from small features. *Sci Bull* 2015;60(24):2083–90.
- [84] Hisatomi T, Otani M, Nakajima K, Teramura K, Kako Y, Lu D, et al. Preparation of crystallized mesoporous Ta_3N_5 assisted by chemical vapor deposition of tetramethyl orthosilicate. *Chem Mater* 2010;22(13):3854–61.
- [85] Maeda K, Nishimura N, Domen K. A precursor route to prepare tantalum (V) nitride nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light. *Appl Catal A Gen* 2009;370(1–2):88–92.
- [86] Yuliati L, Yang JH, Wang X, Maeda K, Takata T, Antonietti M, et al. Highly active tantalum (V) nitride nanoparticles prepared from a mesoporous carbon nitride template for photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. *J Mater Chem* 2010;20(21):4295–8.
- [87] Tsang MY, Pridmore NE, Gillie LJ, Chou YH, Brydson R, Douthwaite RE. Enhanced photocatalytic hydrogen generation using polymorphic macroporous TaON. *Adv Mater* 2012;24(25):3406–9.
- [88] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Phys Rev Lett* 1987;58(23):2486–9.
- [89] Chen JLL, von Freymann G, Choi SY, Kitaev V, Ozin GA. Amplified Photochemistry with slow photons. *Adv Mater* 2006;18(14):1915–9.
- [90] Wang Z, Hou J, Yang C, Jiao S, Huang K, Zhu H. Hierarchical metastable γ -TaON hollow structures for efficient visible-light water splitting. *Energy Environ Sci* 2013;6(7):2134–44.
- [91] Fukasawa Y, Takanabe K, Shimojima A, Antonietti M, Domen K, Okubo T. Synthesis of ordered porous graphitic- C_3N_4 and regularly arranged Ta_3N_5 nanoparticles by using self-assembled silica nanospheres as a primary template. *Chem Asian J* 2011;6(1):103–9.
- [92] Fu J, Skrabalak SE. Aerosol synthesis of shape-controlled template particles: A route to Ta_3N_5 nanoplates and octahedra as photocatalysts. *J Mater Chem A* 2016;4(21):8451–7.
- [93] Maeda K, Terashima H, Kase K, Higashi M, Tabata M, Domen K. Surface modification of TaON with monoclinic ZrO_2 to produce a composite photocatalyst with enhanced hydrogen evolution activity under visible light. *Bull Chem Soc Jpn* 2008;81(8):927–37.
- [94] Maeda K, Higashi M, Lu D, Abe R, Domen K. Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst. *J Am Chem Soc* 2010;132(16):5858–68.
- [95] Ma SSK, Maeda K, Domen K. Modification of TaON with ZrO_2 to improve photocatalytic hydrogen evolution activity under visible light: Influence of preparation conditions on activity. *Catal Sci Technol* 2012;2(4):818–23.
- [96] Yuliati L, Maeda K, Takata T, Domen K. Modification of tantalum (V) nitride with zirconium oxide for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. In: Proceedings of the 2012 International Conference on Enabling Science and Nanotechnology; 2012 Jan 5–7; Johor Bahru, Malaysia. Piscataway: IEEE; 2012. p. 1–2.
- [97] Chen S, Qi Y, Ding Q, Li Z, Cui J, Zhang F, et al. Magnesia interface nanolayer modification of Pt/ Ta_3N_5 for promoted photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. *J Catal* 2016;339:77–83.
- [98] Qi Y, Chen S, Li M, Ding Q, Li Z, Cui J, et al. Achievement of visible-light-driven Z-scheme overall water splitting using barium-modified Ta_3N_5 as a H_2 -evolving photocatalyst. *Chem Sci* 2017;8(1):437–43.
- [99] Li R, Han H, Zhang F, Wang D, Li C. Highly efficient photocatalysts constructed by rational assembly of dual-cocatalysts separately on different facets of $BiVO_4$. *Energy Environ Sci* 2014;7(4):1369–76.
- [100] Ma Y, Chong R, Zhang F, Xu Q, Shen S, Han H, et al. Synergetic effect of dual cocatalysts in photocatalytic H_2 production on Pd- IrO_2/TiO_2 : A new insight into dual cocatalyst location. *Phys Chem Chem Phys* 2014;16(33):17734–42.
- [101] Jiang Q, Li L, Bi J, Liang S, Liu M. Design and synthesis of TiO_2 hollow spheres with spatially separated dual cocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen production. *Nanomaterials* 2017;7(2):24.
- [102] Huang L, Wang X, Yang J, Liu G, Han J, Li C. Dual cocatalysts loaded type I CdS/ZnS core/shell nanocrystals as effective and stable photocatalysts for H_2 evolution. *J Phys Chem C* 2013;117(22):11584–91.
- [103] Chang K, Mei Z, Wang T, Kang Q, Ouyang S, Ye J. MoS_2 /graphene cocatalyst for efficient photocatalytic H_2 evolution under visible light irradiation. *ACS Nano* 2014;8(7):7078–87.
- [104] Bi W, Li X, Zhang L, Jin T, Zhang L, Zhang Q, et al. Molecular co-catalyst accelerating hole transfer for enhanced photocatalytic H_2 evolution. *Nat Commun* 2015;6:8647.
- [105] Yang J, Wang D, Han H, Li C. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Acc Chem Res* 2013;46(8):1900–9.
- [106] Maeda K, Abe R, Domen K. Role and function of ruthenium species as promoters with TaON-based photocatalysts for oxygen evolution in two-step water splitting under visible light. *J Phys Chem C* 2011;115(7):3057–64.
- [107] Maeda K, Teramura K, Lu D, Saito N, Inoue Y, Domen K. Noble-metal/ Cr_2O_3 core/shell nanoparticles as a cocatalyst for photocatalytic overall water splitting. *Angew Chem Int Ed* 2006;118(46):7970–3.
- [108] Maeda K, Teramura K, Lu D, Saito N, Inoue Y, Domen K. Roles of Rh/ Cr_2O_3 (core/shell) nanoparticles photodeposited on visible-light-responsive $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$ solid solutions in photocatalytic overall water splitting. *J Phys Chem C* 2007;111(20):7554–60.
- [109] Maeda K, Sakamoto N, Ikeda T, Ohtsuka H, Xiong A, Lu D, et al. Preparation of core-shell-structured nanoparticles (with a noble-metal or metal oxide core and a chromia shell) and their application in water splitting by means of visible light. *Chemistry* 2010;16(26):7750–9.
- [110] Yoshida M, Takanabe K, Maeda K, Ishikawa A, Kubota J, Sakata Y, et al. Role and function of noble-metal/Cr-layer core/shell structure cocatalysts for photocatalytic overall water splitting studied by model electrodes. *J Phys Chem C* 2009;113(23):10151–7.
- [111] Yagi M, Tomita E, Kuwabara T. Remarkably high activity of electrodeposited IrO_2 film for electrocatalytic water oxidation. *J Electroanal Chem* 2005;579(1):83–8.
- [112] Zhao Y, Hernandez-Pagan EA, Vargas-Barbosa NM, Dysart JL, Mallouk TE. A high yield synthesis of ligand-free iridium oxide nanoparticles with high electrocatalytic activity. *J Phys Chem Lett* 2011;2(5):402–6.
- [113] Nakagawa T, Bjorge NS, Murray RW. Electrogenic IrO_2 nanoparticles as dissolved redox catalysts for water oxidation. *J Am Chem Soc* 2009;131(43):15578–9.
- [114] Yang L, Luo S, Li Y, Xiao Y, Kang Q, Cai Q. High efficient photocatalytic degradation of *p*-nitrophenol on a unique Cu_2O/TiO_2 *p-n* heterojunction network catalyst. *Environ Sci Technol* 2010;44(19):7641–6.
- [115] Bessekhouad Y, Robert D, Weber JV. Photocatalytic activity of Cu_2O/TiO_2 , Bi_2O_3/TiO_2 and $ZnMn_2O_4/TiO_2$ heterojunctions. *Catal Today* 2005;101(3–4):315–21.
- [116] Daskalaki VM, Antoniadou M, Li Puma G, Kondarides DI, Lianos P. Solar light-responsive Pt/CdS/ TiO_2 photocatalysts for hydrogen production and simultaneous degradation of inorganic or organic sacrificial agents in wastewater. *Environ Sci Technol* 2010;44(19):7200–5.
- [117] Zhang LJ, Li S, Liu BK, Wang DJ, Xie TF. Highly efficient CdS/ WO_3 photocatalysts: Z-scheme photocatalytic mechanism for their enhanced photocatalytic H_2 evolution under visible light. *ACS Catal* 2014;4(10):3724–9.
- [118] Liu X, Zhao L, Domen K, Takanabe K. Photocatalytic hydrogen production using visible-light-responsive Ta_3N_5 photocatalyst supported on monodisperse spherical SiO_2 particulates. *Mater Res Bull* 2014;49:58–65.
- [119] Luo Y, Liu X, Tang X, Luo Y, Zeng Q, Deng X, et al. Gold nanoparticles embedded in Ta_2O_5/Ta_3N_5 as active visible-light plasmonic photocatalysts for solar hydrogen evolution. *J Mater Chem A* 2014;2(36):14927–39.
- [120] Jang JS, Kim HG, Joshi UA, Jang JW, Lee JS. Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO_2 nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(21):5975–80.

- [121] Adhikari SP, Hood ZD, More KL, Ivanov I, Zhang L, Gross M, et al. Visible light assisted photocatalytic hydrogen generation by Ta₂O₅/Bi₂O₃, TaON/Bi₂O₃, and Ta₃N₅/Bi₂O₃ composites. *RSC Advances* 2015;5(68):54998–5005.
- [122] Higashi M, Abe R, Ishikawa A, Takata T, Ohtani B, Domen K. Z-scheme overall water splitting on modified-TaON photocatalysts under visible light ($\lambda < 500$ nm). *Chem Lett* 2008;37(2):138–9.
- [123] Tabata M, Maeda K, Higashi M, Lu D, Takata T, Abe R, et al. Modified Ta₃N₅ powder as a photocatalyst for O₂ evolution in a two-step water splitting system with an iodate/iodide shuttle redox mediator under visible light. *Langmuir* 2010;26(12):9161–5.